Der Einfluß von Oberflächenstruktur und Reinheit der Kupferproben sowie der Bestrahlung mit α-Teilchen auf die Diffusion von Ni-63 in Kupfer

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Hans Paul Bonzel
aus Siegen

Göttingen 1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544314_0025

Der Einfluß von Oberflächenstruktur und Reinheit der Kupferproben sowie der Bestrahlung mit α-Teilchen auf die Diffusion von Ni-63 in Kupfer

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Hans Paul Bonzel
aus Siegen

Göttingen 1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

D 7

Referent: Prof. Dr. W. Jost
Korreferent: Prof. Dr. P. Haasen

Tag der mündlichen Prüfung: 14.5.65

Herrn Professor Dr. W. Jost danke ich aufrichtig für die Anregung und großzügige Förderung dieser Arbeit, vor allem für sein Interesse an den Ergebnissen, das in mehreren Gesprächen zum Ausdruck kam.

Herrn Dr. J. Nölting möchte ich für tatkräftige Hilfe und klärende Diskussion Dank sagen.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung 6

2. Einleitung und Problemstellung 7

3. Experimentelle Methoden 9
3.1 Probenvorbereitung 10
3.2 Mikroskopische Strukturuntersuchung der Probenoberflächen 11
3.21 Beobachtungen an Elektrolytkupfer . . 12
3.22 Beobachtungen an Reinstkupfer 15
3.3 Diffusionsmessungen 19
3.4 Bestrahlungsversuche 21

4. Einfluß der Vorbehandlung, Struktur und Reinheit der Kupferproben auf die Diffusion 23
4.1 Mechanisch geschliffene Oberflächen von Elektrolytkupfer 23
4.2 Elektrolytisch polierte Oberflächen 25
4.21 Elektrolytkupfer 25
4.22 Reinstkupfer 27
4.3 Deutung dieser Ergebnisse 28
4.31 Berücksichtigung der Oberflächenstruktur für die Absorption der β-Strahlen 28
4.32 Abhängigkeit der β-Streuung von der geometrischen Anordnung 29
4.33 Einfluß der Oberflächenstruktur. . . . 30
4.34 Bildung einer Deckschicht (Oxydhaut) bei elektrolytisch polierten Proben. . 32
4.35 Einfluß von Verunreinigungen auf die Diffusion 33

5. Wirkung energiereicher α-Teilchen auf die Diffusionsgeschwindigkeit 33
5.1 Messungen 34

5.2 Oberflächenbeobachtungen 36

6. Diskussion 36
6.1 Einschränkungen der mathematischen Gültigkeit der Auswertfunktion und der Auswertmethode 36
6.2 Vergleich mit früheren Messungen am System Kupfer-Nickel 40
6.3 Diffusionsmessungen unter Bestrahlung . . . 43
6.31 Zur Theorie der Strahlenschädigung bei Metallen 43
6.32 Vergleich der Messungen mit der Theorie 46
6.33 Frühere Beobachtungen erhöhter Diffusionsgeschwindigkeit unter Teilchenbeschuß 49
6.4 Einfluß von Versetzungen auf die Diffusion 50

7. Literaturverzeichnis 52

8. Anhang 56
8.1 Tabelle der gemessenen Diffusionskoeffizienten 56
8.2 Fehlerbetrachtung 58
8.3 Berechnung der Dicke h der radioaktiven Schicht Nickel 59
8.4 Tabelle der berechneten Auswertfunktion . . 60

Lebenslauf 61

1. Zusammenfassung

Mit der Methode der radioaktiven Oberfläche wird die Diffusion von Ni-63 in Kupfer bei niedrigen Temperaturen untersucht (200-520 °C). Die β-Strahlung des Ni-63 hat eine maximale Energie von 67 keV und wird daher im Kupfer stark absorbiert (Absorptionskoeffizient $\approx 10^5$ cm^{-1}). Dadurch ist die Messung sehr kleiner Diffusionskoeffizienten ($\geq 3.10^{-19}$ cm^2/sec) möglich. Die zugehörigen mittleren Eindringtiefen gehen über den oberflächennahen Bereich der Probe nicht hinaus ($\approx$ 7-13 Gitterabstände im Kupfer), so daß die Diffusion von Störungen in der Metalloberfläche wesentlich beeinflußt wird.

Zunächst wurden dieser Einfluß der Oberflächenstruktur und der Vorbehandlung der Kupferproben auf die Diffusion gemessen. Für Proben aus Elektrolytkupfer (Reinheit: 0,999 95), deren Oberfläche mit Schleifpapier 6/0 geglättet worden war, wurde für den Diffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur erhalten:

$$D_1 = 7{,}8.10^{-6} \exp\left(-\frac{28\,000}{RT}\right) \quad cm^2/sec.$$

Für mechanisch polierte Proben aus dem gleichen Material lautet der entsprechende Ausdruck:

$$D_2 = 1{,}0.10^{-5} \exp\left(-\frac{32\,200}{RT}\right) \quad cm^2/sec.$$

Bei elektrolytisch polierten Proben beobachtete man ein Ansteigen der scheinbaren Aktivierungsenergie und des Vorfaktors:

$$D_3 = 6{,}4.10^{-2} \exp\left(-\frac{45\,300}{RT}\right) \quad cm^2/sec.$$

Erfolgte die Diffusion bei elektrolytisch polierten Proben unter gleichzeitiger Bestrahlung mit α-Teil-

chen, so war der erhaltene Diffusionskoeffizient innerhalb der Streuung von der Temperatur unabhängig, die zugehörige scheinbare Aktivierungsenergie sehr klein:

$$D_4 = 1{,}0.10^{-18}\ \mathrm{cm^2/sec},$$
$$Q < 4\ \mathrm{kcal/mol}.$$

Das Elektrolytkupfer war äußerst feinkörnig. Daneben wurde die Diffusion in einem grobkörnigen Reinstkupfer (Reinheit: 0,999 999) untersucht. Die einzelnen Körner des Reinstkupfers zeigten nach dem Anätzen eine typisch hexagonale und lamellare Substruktur, die auf einen gewissen Prozentsatz Sauerstoff in Kupfer schliessen ließ.

Die Diffusion im Reinstkupfer mit elektrolytisch polierten Proben wird durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$D_5 = 4{,}2.10^{-2} \exp\left(-\frac{46\,800}{RT}\right)\ \mathrm{cm^2/sec}.$$

Die Möglichkeit der Messung des Einflusses von Versetzungen auf die Diffusion wird diskutiert.

2. Einleitung und Problemstellung

Neben zahlreichen speziellen Verfahren zur Messung der Diffusion in Metallen (1-3) wurden zwei Methoden mit besonderem Erfolg, auch zur Messung der Selbst- und Fremddiffusion, häufig angewandt:

(I) Die Schichtenmethode. Nach dem Diffusionsversuch wird die Probe in dünne Schichten gleicher Dicke (senkrecht zur Diffusionsrichtung) aufgeteilt, deren chemische Zusammensetzung nach verschiede-

nen Analysenmethoden bestimmt wird. Auf diese Weise erhält man eine genaue Konzentrationsverteilung für die jeweilige Diffusionstemperatur, aus der die Diffusionskoeffizienten berechnet werden können.

(II) Die Methode der radioaktiven Oberfläche. Während man in (I) die Analyse der Schichten auch mit Hilfe radioaktiver Isotope des diffundierenden Metalls und entsprechender Aktivitätsmessungen erhalten kann, wird hier die Konzentrationsverteilung des radioaktiven Isotops ohne Zerstörung der Diffusionsprobe gewonnen. Bei Kenntnis des zur Strahlung des Isotops gehörenden Absorptionskoeffizienten im Diffusionsmedium wird über eine Auswertfunktion $I/I_0 = F(Dt)$ bei gemessenem Aktivitätsabfall I/I_0 und bekannter Diffusionszeit t der Diffusionskoeffizient D berechnet.

Das Verfahren (I) ist das exakteste zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten. Es können jedoch nur relativ große Diffusionskoeffizienten ($D \geqslant 1.10^{-13} cm^2/sec$) gemessen werden, da Schichten < 200 Å von der Diffusionsprobe nicht abzutrennen sind.

Die Methode (II) ist bei genauer Kenntnis des Absorptionsverhaltens der Strahlung ebenfalls gut anwendbar, solange die auf die Probenoberfläche gebrachte Schichtdicke des radioaktiven Isotops klein gegen die mittlere Eindringtiefe bei der Diffusion ist. Bei großem Absorptionskoeffizienten der Strahlung bietet diese Methode die Möglichkeit zur Messung sehr kleiner Diffusionskoeffizienten ($D < 1.10^{-14}$ cm^2/sec).

In der vorliegenden Arbeit sollten der Einfluß
(a) der Oberflächenstruktur der Proben,
(b) der Reinheit des Grundmaterials und
(c) der Bestrahlung mit α-Teilchen

auf die Diffusion von Ni-63 in Kupfer untersucht werden. Die Punkte (a) und (c) erfordern die Messung sehr kleiner Diffusionskoeffizienten, weil einerseits die Diffusion nur in oberflächennahen Bereichen stattfinden soll, und andererseits der Einfluß des Teilchenbeschusses nur bei niedrigen Temperaturen erkennbar wird, wenn nämlich die durch die Bestrahlung erzeugte Fehlstellendichte die Größenordnung der thermischen erreicht bzw. übersteigt (4). Hieraus wird ersichtlich, daß sich zur Messung der Diffusion die Methode (II) anbot, da die β-Strahlung von Ni-63 (E_β = 67 keV) einen großen Absorptionskoeffizienten hat und Messungen bei relativ niedrigen Temperaturen möglich erscheinen ließ.

Die Untersuchung der Einflüsse (a) bis (c) auf die Diffusion läßt Rückschlüsse auf das Ausmaß der durch die Bestrahlung hervorgerufenen Strukturänderung im Kupfer zu; denn aus den gemessenen Beziehungen zwischen Diffusion und Struktur einerseits und Diffusion und Bestrahlung andererseits kann man eine Äquivalenz zwischen Struktur und Bestrahlung folgern (bei konstantgehaltenen übrigen Bedingungen). Diese besagt: Die Bestrahlung bewirkt eine solche Schädigung des Gitters, wie sie einer durch die Probenvorbehandlung bedingten entspricht. Dieses äußert sich makroskopisch im gleichen Diffusionskoeffizienten, während mikroskopisch verschiedenartige Störungen vorliegen können.

3. Experimentelle Methoden

Zur Anwendung der in der Literatur häufig beschriebenen Meßmethode (II) mußten in diesem speziellen Fall der Diffusion von Ni-63 in Kupfer zahlreiche experimentelle Einzelheiten entwickelt und erprobt

werden. Ein Teil dieser Vorarbeiten ist bereits in meiner Diplomarbeit (5) beschrieben worden und soll hier im Abschnitt 3.3 nur zusammenfassend erwähnt werden.

3.1 Probenvorbereitung

Die Diffusionsproben waren Kupferplättchen von 13 mm Durchmesser und 1 mm Dicke, die entweder aus Elektrolytkupfer (Reinheit 0,999 95) oder Reinstkupfer (Reinheit 0,999 999) gedreht worden waren. Diese Proben erhielten nach folgenden Verfahren glatte Oberflächen:

(a) Mechanisches Planschleifen der Oberfläche mit Schleifpapier 3/0, Korngröße etwa 800 μ,

(b) mechanisches Schleifen mit Schleifpapier 6/0, Korngröße etwa 70 μ,

(c) mechanisches Naßpolieren mit Polierstaub 2000 F, Korngröße etwa 10 μ,

(d) elektrolytisches Polieren mit dem Elektrolyten D-2 nach KNUTH-WINTERFELDT (Fa. Grubbs Instrument GmbH). Dieser Elektrolyt ist ein Gemisch aus Phosphorsäure, Äthanol, Propanol, Harnstoff, Vogelssparbeize und Wasser.

Zum elektrolytischen Polieren stand ein Gerät "DISA Elektropol - Mark V" der Fa. STRUERS zur Verfügung. Der zu polierenden Fläche der Probe als Anode liegt eine ebene Kathode gegenüber, der Elektrolyt wird mit Hilfe einer Pumpe ständig zwischen den Elektroden hindurchgedrückt. Die besten Oberflächen wurden

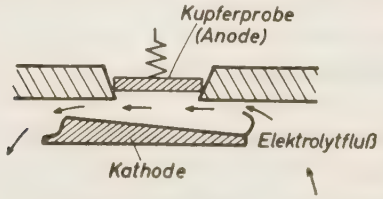


Abb.1 Lage der Probe beim elektrolytischen Polieren.

bei einer Spannung von 5,5 Volt und einem Strom von 0,7-0,9 Ampère bei einer Probenoberfläche von 1,32 cm^2 erhalten (optimaler Elektrolytdurchfluß bei Ventilstellung "2"). Nach 20-40 sec waren diese Oberflächen spiegelnd glatt. Bei 70facher Vergrößerung zeigten sich besonders bei dem Elektrolytkupfer kleine Poren, die auf Verunreinigungen und Mikroeinschlüsse zurückzuführen sind und mangelhafte Reinheit andeuten. Zuweilen konnten auch durch das elektrolytische Polieren Risse sichtbar gemacht werden. Diese Proben wurden nicht weiter zu Messungen verwendet.

Die mechanisch geglätteten Kupferproben wurden vor Aufbringen der radioaktiven Nickelschicht ca. 20 Stunden bei 500 °C getempert, damit die durch den Glättungsprozeß entstandenen verformten Bereiche ausheilten. Für die elektrolytisch polierten Proben wurde angenommen, daß diese Störschichten bei dem Poliervorgang abgetragen wurden, so daß aus diesem Grund keine Glühung notwendig war. Andererseits entstehen aber durch das elektrolytische Polieren Deckschichten (Oxyde). Zu ihrer Beseitigung wurden einige elektrolytisch polierte Proben (Elektrolytkupfer) zwei bis drei Stunden bei 1000 °C in Wasserstoffatmosphäre geglüht (und langsam abgekühlt). Die elektrolytisch polierten Proben aus Reinstkupfer wurden 20 Stunden bei 500 °C in Wasserstoffatmosphäre zur Reduktion der Oberflächenoxyde getempert.

3.2 Mikroskopische Strukturuntersuchung der Probenoberflächen

Da in dieser Arbeit die Diffusion nur für kleine Eindringtiefen gemessen wurde, war wert auf eine Untersuchung der oberflächennahen Metallstruktur zu legen. Als einfache Verfahren erwiesen sich chemisches und

elektrolytisches Ätzen der Probenoberflächen und anschließende Beobachtung unter dem Mikroskop (7). Aus den Ätzbildern waren Korngröße, Art der Körner, eventuell vorhandene Poren, Risse, Verunreinigungen und Einschlüsse, und in einigen Fällen Versetzungsanordnungen zu entnehmen, die Aufschluß über Herstellungsart und chemische Reinheit des Kupfers geben konnten.

Das elektrolytische Ätzen (mit dem gleichen Elektrolyten, der für das Polieren verwendet wurde) entwickelte in jedem Fall ein klares Bild der Struktur. Es wurde bei einer Spannung von 1,3 Volt und einem Strom von 0,08 Ampère gearbeitet. Die Ätzzeit lag zwischen 20 und 30 sec. Neben Korngrenzen wurden auch Versetzungsstrukturen sichtbar, wobei die Ränder der einzelnen Grübchen allerdings ziemlich verwaschen waren. Im Gegensatz hierzu erwies sich ein chemisches Ätzmittel (Zusammensetzung: 10 cm^3 Wasser + 10 cm^3 Ammoniak + 10 cm^3 2,5 prozentige Ammoniumpersulfatlösung) als spezifisch für Ätzgrübchen, die je nach Kornorientierung quadratisch oder dreieckig in der Oberfläche erschienen (Abb.10-13). Die Wirkung des chemischen Ätzmittels war wesentlich stärker orientierungsabhängig als die des elektrolytischen Ätzverfahrens, bei dem in nahezu allen Körnern Durchstoßpunkte von Versetzungen sichtbar wurden.

3.21 Beobachtungen an Elektrolytkupfer

Durch Anätzen der Oberfläche des Elektrolytkupfers, welches nach einer Röntgenfluoreszensanalyse (+) eine Reinheit von 0,999 95 hatte (Hauptverunreinigungen: je 10 ppm Si, Al, Fe und 5 ppm Ni), wurde ein sehr feinkörniges Gefüge sichtbar (Abb.2 und 3). Bei un-

(+) Herrn Prof. Dr. WEDEPOHL danke ich für die Analyse.

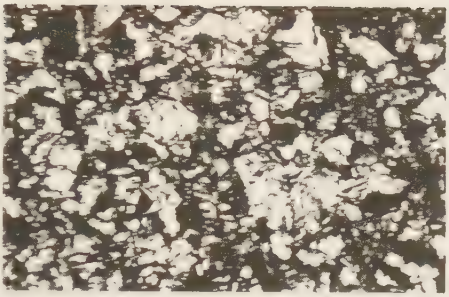


Abb.2 Ungeglühte Probe aus Elektrolytkupfer, elektrolytisch geätzt, 72 x. Das Gefüge ist sehr feinkörnig.

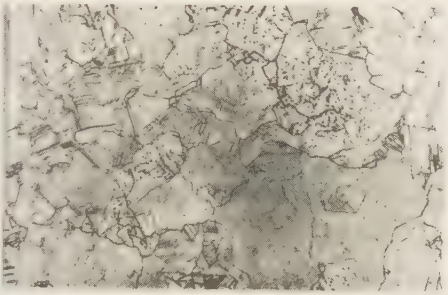


Abb.3 Ungeglühte Probe aus Elektrolytkupfer, chemisch geätzt, 200 x. Es sind Mikroeinschlüsse erkennbar.

Abb.4 Bei 500 °C geglühte Probe, Elektrolytkupfer, chemisch geätzt, 54 x. Die Körner zeigen eine teilweise Rekristallisation.

Abb.5 Bei 500 °C geglühte Probe, Elektrolytkupfer, chemisch geätzt, 200 x. Teilrekristallisiertes Gefüge, aber noch inhomogen.

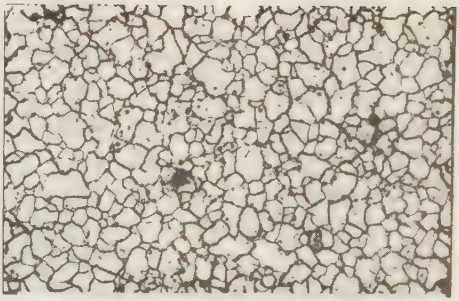


Abb.6 Bei 1000 °C geglühte Probe, Elektrolytkupfer, thermisch geätzt, 54 x. Die Körner sind stark rekristallisiert.

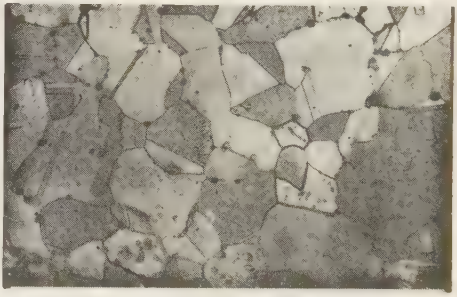


Abb.7 Bei 1000 °C geglühte Probe, Elektrolytkupfer, elektrolytisch geätzt, 200 x. Die Poren in den Korngrenzen deuten auf Gaseinschlüsse hin.

Abb.8 Ungeglühte Probe aus Reinstkupfer, elektrolytisch geätzt, 72 x, grobkörniges Gefüge mit hexagonaler Versetzungsstruktur.

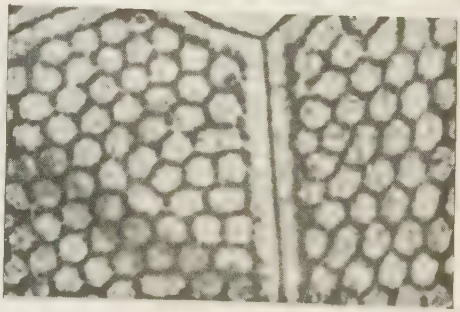


Abb.9 Ausschnitt aus Abbildung 8, 180 x. Die einzelnen Ätzgrübchen haben "verwaschene" Ränder.

geglühten Proben schwankte die Korngröße zwischen 6 und 60 μ. Für die bei 500 °C getemperten Proben war eine teilweise Rekristallisation erkennbar; die mittlere Korngröße lag hier bei etwa 70 μ, obwohl wenige nicht rekristallisierte Bereiche zurückblieben (Abb.4 und 5). Die bei 1000 °C geglühten Proben waren stark rekristallisiert und thermisch geätzt; die mittlere Korngröße betrug ca. 150 μ (Abb.6 und 7).

In vielen Fällen wies die elektrolytisch polierte und geätzte Oberfläche Poren und feine Risse auf (Abb.7). Ebenso konnten kleine Einschlüsse festgestellt werden, welche die geringe Reinheit des Kupfers bestätigen. Wegen der Inhomogenität des Elektrolytkupfers war für die Diffusionsmessungen eine relativ große Streuung zu erwarten.

3.22 Beobachtungen an Reinstkupfer

Für das zonengereinigte Kupfer (Lieferfirma: HEK GmbH, Lübeck) war eine Reinheit von 0,999 999 angegeben worden. Das Material wurde in Stangen geliefert. Die Kupferplättchen wurden senkrecht zur Zylinderachse abgestochen. Die angeätzten Oberflächen zeigten ein sehr homogenes Gefüge mit einer mittleren Korngröße von 0,4 mm. Darüberhinaus wiesen sie eine sehr ausgeprägte hexagonale Anordnung von Ätzgrübchen auf (Abb.8 bis 13). Diese sehr regelmäßige Substruktur der einzelnen Körner wurde sowohl durch das elektrolytische als auch durch das chemische Ätzen entwickelt. Man beobachtet, daß sich die einzelnen Zellen (mittlerer Zellendurchmesser etwa 30 μ) häufig über die Korngrenzen fortsetzen, daß sie aber durch Kleinwinkelkorngrenzen scharf getrennt werden (Abb.9 und 10). Neben der hexagonalen ist an einigen Körnern auch eine lamellare Substruktur erkennbar (Abb.12).

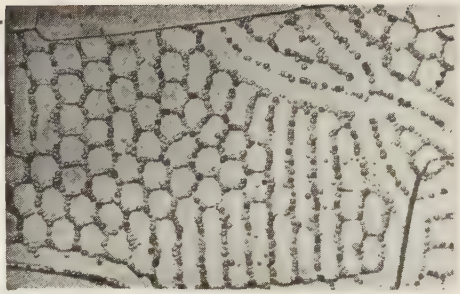


Abb.10 Bei 500 °C geglühte Probe, Reinstkupfer, chemisch geätzt, 200 x. Die hexagonale Substruktur setzt sich über Korngrenzen hinweg.

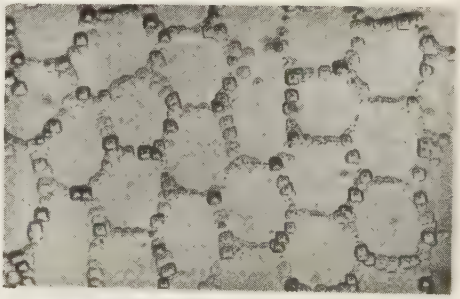


Abb.11 Bei 500 °C geglühte Probe, Reinstkupfer, chemisch geätzt, 510 x. Die Ätzgrübchen haben scharfe Ränder und gehören wahrscheinlich zu {100} -Flächen.

Abb.12 Bei 500 °C geglühte Probe, Reinstkupfer, chemisch geätzt, 470 x. Hexagonale und lamellare Substruktur nebeneinander.

Abb.13 Bei 500 °C geglühte Probe, Reinstkupfer, chemisch geätzt, 550 x. Scharfe Ätzgrübchen, die wahrscheinlich zu {111} -Flächen gehören.

Abb.14 Bei 500 °C geglühte Probe, Reinstkupfer, elektrolytisch geätzt, 72 x. Auch hier ist eine Teilrekristallisation zu erkennen.

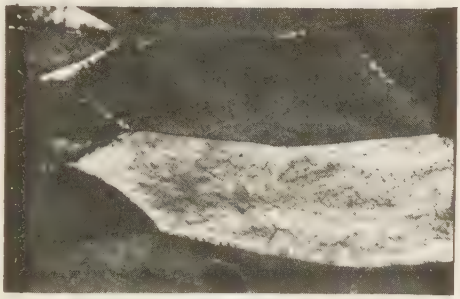


Abb.15 Ungeglühte Probe, Reinstkupfer, elektrolytisch geätzt, 60 x. Die Körner sind in Längsrichtung, parallel zur Stangenachse, angeschnitten. Sie zeigen keine auffällige Versetzungsstruktur.

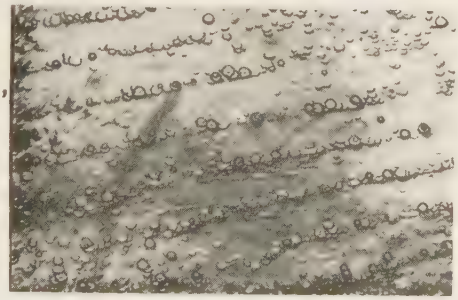


Abb.16 Ungeglühte Probe, Reinstkupfer, elektrolytisch geätzt, Längsschliff, 276 x. Lineare Anordnung von Atzgrübchen an einem längs geschnittenen Korn.

Als Ergänzung wurden Oberflächen, die parallel zur Zylinderachse lagen, angeätzt. Es zeigten sich schmale, längliche, in Achsenrichtung liegende Körner (Abb.15). Diese Körner sind im Mittel 1,4 mm lang und haben einen Durchmesser von 0,4 mm. Eine Versetzungsstruktur fehlte fast vollkommen, abgesehen von einigen linienhaften Anordnungen von Ätzgrübchen parallel zum Korn (Abb.16).

Solche Substrukturen wurden schon früher an definiert verunreinigten Einkristallen, die aus der Schmelze gewachsen waren, beobachtet (8-10). Eine Erklärung zur Entstehung sowohl der hexagonalen als auch der lamellaren Substruktur wurde von TILLER (12) [Zusammenfassung bei ELBAUM (11)] gegeben, später von BARTHEL (9) erweitert. Hierbei wird aber der Fall der konstitutionellen Unterkühlung vorausgesetzt, der für das vorliegende Reinstkupfer zunächst nicht zutreffen kann.

Nimmt man an, daß nach einem zu schnellen Zonenreinigungsprozeß noch Sauerstoff im Kupfer zurückgeblieben ist, der zu einer konstitutionellen Unterkühlung ausreicht (Verteilungskoeffizient $\ll 1$), so wäre damit die Entstehung der Substruktur im Reinstkupfer denkbar (13). Die Zellgrenzen der Substruktur sind mit Sauerstoff angereicherte Gebiete, welche wegen der damit verbundenen Gitteraufweitung lokale Spannungen aufweisen, die durch Versetzungen ausgeglichen werden. Durch das Ätzen werden die Durchstoßpunkte dieser mit Sauerstoff dekorierten Versetzungen sichtbar.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Substrukturen zur Mitte des Stabes hin verschwinden, weil die Theorie für die Tiefe der Zellgräben, von der Stirnfläche des Stabes aus gemessen, eine obere Grenze angibt (14).

3.3 Diffusionsmessungen

Die Einzelheiten dieses Abschnittes wurden in meiner Diplomarbeit (5) ausführlich beschrieben.

Auf die vorbereiteten Kupferproben wurde aus einem Nickelsulfatbad elektrolytisch radioaktives Ni-63 abgeschieden. Die Schichtdicken lagen zwischen 30 und 60 Å. Die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der β-Strahlung des Ni-63 (E_β = 67 keV) erfolgte durch abwechselndes Aufdampfen einer Kupferschicht, Auswägen dieser Schicht und Messung der Aktivität I. Aus der Auftragung log I gegen die Schichtdicke des aufgedampften Kupfers wurde der Absorptionskoeffizient berechnet.

Mit Hilfe des gemessenen Absorptionskoeffizienten und einer Lösung ("Quellenintegral") des zweiten FICKschen Gesetzes bei konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten wurde die Auswertfunktion $I/I_o = F(Dt)$ berechnet (Abb.17).

Die Diffusion erfolgte im Vakuum bei einem Druck kleiner als 1.10^{-6} Torr. Die radioaktiv markierte Oberfläche lag frei, damit während der Diffusion bestrahlt werden konnte (Abb.18). Die jeweilige Diffusionstemperatur wurde auf ±0,7 °C konstant gehalten. Zu Beginn eines Versuches wurde die Anfangsaktivität I_o der Probe gemessen. Der eigentliche Diffusionsversuch war in einzelne Zeitabschnitte unterteilt, nach denen die jeweilige Probenaktivität ermittelt wurde. Es ergaben sich so für jeden Versuch eine Anzahl von Meßwertpaaren (I/I_o, t) bei konstanter Temperatur T. Mit Hilfe dieser Werte und der Auswertfunktion wurden zugehörige Wertepaare (Dt, t) aufgesucht, aus denen für große Zeiten der Wert D für den Diffusionskoeffizienten extrapoliert wurde. Messungen dieser Art wurden für verschie-

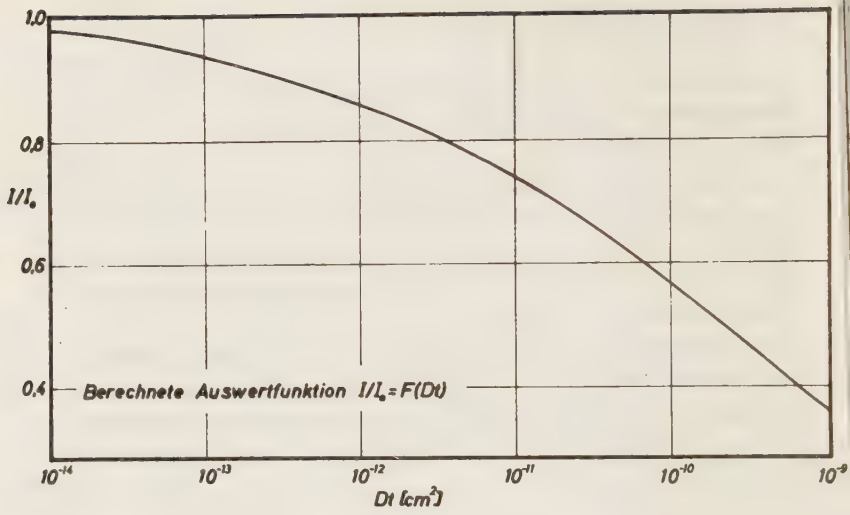


Abb.17
Auswertfunktion

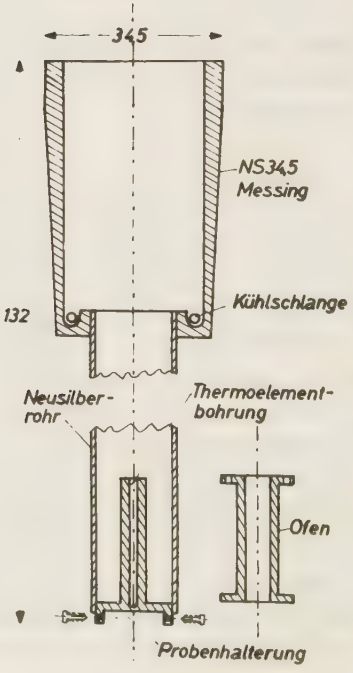


Abb.18
Apparatur zur Diffusionsmessung. Die Kupferprobe wird am unteren Ende des Neusilberrohres eingeklemmt. Dabei liegt die radioaktive Seite nach außen, frei zur Bestrahlung.

dene Temperaturen wiederholt. Wurde die Temperatur T_1 nach einer Diffusionszeit t_1 sprunghaft auf einen Wert T_2 für eine weitere Zeit t_2 geändert, so erfolgte die Auswertung der zugehörigen Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 entsprechend der Theorie der Stufenversuche (6) aus der Auftragung Dt gegen t. Zeichnete man log D als Funktion der reziproken Temperatur auf, so ergaben sich Geraden.

3.4 Bestrahlungsversuche

Zur Bestrahlung der Diffusionsproben stand ein Polonium-210-Präparat mit einer Anfangsaktivität von 5 Curie zur Verfügung, welches α-Teilchen mit einer Energie von 5,298 MeV aussendet. Diese entspricht einer Reichweite in Luft von 3,8 cm. Die Halbwertszeit von Po-210 beträgt 138 Tage. Die maximal zulässige Toleranzmenge für inkorporiertes Polonium ist nur 0,o3 Mikrocurie; das entspricht einer Substanzmenge von $6{,}8.10^{-12}$ g, etwa 2.10^{10} Atomen. Ein Vergleich mit maximal zulässigen Konzentrationen der bekannten Gifte in Luft unterstreicht die hohe Toxizität des Isotops: Kohlenmonoxyd 100 mg/m^3, Blausäure 10 mg/m^3, Polonium-210 nur 4.10^{-11} mg/m^3 (15). Daher wurden alle Arbeiten mit Po-210 in einem dafür angefertigten Handschuhkasten unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen ausgeführt.

Das radioaktive Po-210 war auf einer Platinfolie aufgebracht (The Radiochemical Centre, Amersham, England). Durch den α-Zerfall werden aus der aktiven Schicht Poloniumagglomerate herausgeschleudert, die in relativ kurzer Zeit die Umgebung des Präparates stark kontaminieren. Die Bestrahlung mit einem solchen Präparat während eines Diffusionsversuches würde den Versuchsraum und die aktive Nickelschicht der Probe verseuchen, so daß die anschließende Aktivitätsmessung für den

Diffusionsversuch durch den zusätzlichen α-Zerfall der Poloniumatome völlig verfälscht würde. Aus diesem Grund wurde das Präparat in eine Edelstahlhalterung eingebaut (Abb.19). Die α-Teilchen treten durch ein Aluminiumfenster mit einem Flächengewicht von 2,30mg/cm^2 aus. Mit dieser α-Teilchenquelle wurden alle Bestrahlungsversuche vorgenommen.

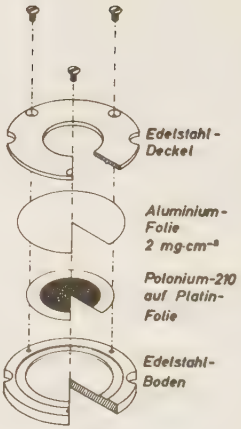


Abb.19 Explosionszeichnung für die Po-210-Präparat-Halterung

Der Energieverlust für den Durchgang der α-Teilchen durch die Aluminiumfolie wurde über das Bremsvermögen für geladene Teilchen berechnet (16). Es gilt:

$$-\frac{dE}{dx} = N_e \frac{2\pi M Z^2 e^4}{m_e E_\alpha} \ln \frac{4 m_e E_\alpha}{M I} ,$$

Z = Ordnungszahl für die α-Teilchen,
m_e = Elektronenmasse,
M = Masse des Absorbers (Aluminium)
E_α = Anfangsenergie der α-Teilchen (5,3 MeV),
N_e = Elektronendichte,
I = Ionisierungsenergie des Absorbers.

Über die Ionisierungsenergie und die Elektronendichte des Absorbers muß gemittelt werden:

$$N_e \ln \frac{c}{I} = N \sum_{\nu=1}^{n} (\nu \ln c - \ln I_\nu),$$

N = Anzahl der Atome des Absorbers pro cm^3,
n = Zahl der berücksichtigten Ionisationsstufen,
I_ν = Ionisierungsenergie der ν-ten Stufe.

Das Ergebnis für die Berechnung des Bremsvermögens von α-Teilchen in Aluminium lautet:

$$-\frac{dE}{dx} = 2745 \text{ MeV/cm}.$$

Der Energieverlust der α-Teilchen beim Durchgang durch die Folie von 2,30 mg/cm^2 Flächengewicht beträgt dann annähernd:

$$-\overline{\Delta E} = 2{,}33 \text{ MeV}.$$

Die Energie der auf das Kupfer auftreffenden α-Teilchen ist dann im Mittel etwa 3 MeV.

4. Einfluß der Vorbehandlung, Struktur und Reinheit der Kupferproben auf die Diffusion

4.1 Mechanisch geglättete Oberflächen (Elektrolytkupfer)

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Diffusion mit Proben gemessen, deren Oberflächen entweder mit Schleifpapier 6/0 geschliffen oder mit Polierstaub 2000 F naß poliert worden waren. Bei mikroskopischer Betrachtung zeigten diese Oberflächen parallele Riefen (die Proben waren zuletzt nur in einer Richtung geschliffen bzw. poliert worden). Man beobachtet, daß die Diffusionskoeffizienten der mechanisch geschliffenen Proben weit über den Werten der polierten liegen (Abb.20). Die Steigungen der beiden Geraden im log D-1/T-Diagramm unterscheiden sich kaum:

mechanisch geschliffen: $D_1 = 7{,}8.10^{-6} \exp\left(-\frac{28\,000}{RT}\right)$ cm^2/sec,

mechanisch poliert: $D_2 = 1{,}0.10^{-5} \exp\left(-\frac{32\,200}{RT}\right)$ cm^2/sec.

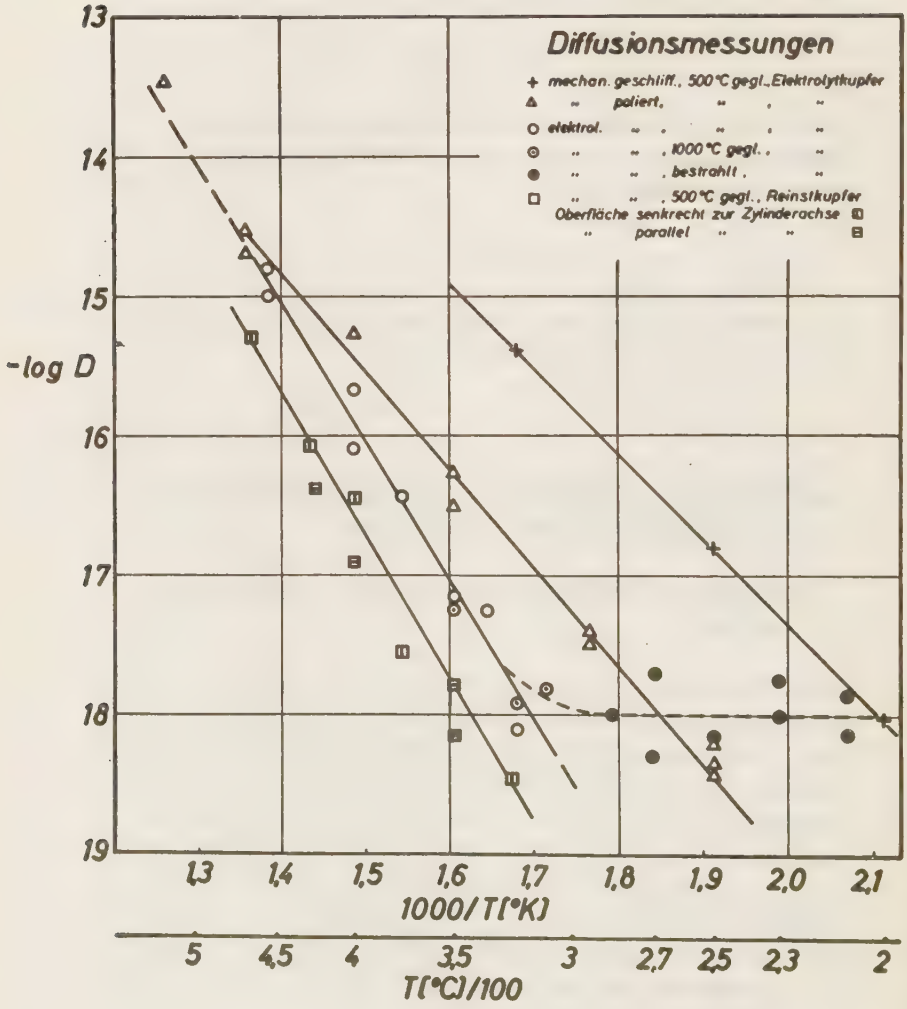


Abb.20 Übersicht über alle Diffusionsmessungen dieser Arbeit von Ni-63 in Kupfer

Charakteristisch für die Diffusionsmessungen bei mechanisch geglätteten Proben war die Orts- (bzw. Zeit-) Abhängigkeit der Diffusion: Aus der Auftragung von Dt gegen t bei konstanter Temperatur war zu erkennen, daß die Diffusion zunächst sehr rasch verlief und sich mit wachsender Eindringtiefe asymptotisch einem kleineren Wert näherte (Abb.21); dieser Grenzwert wurde als der Diffusionskoeffizient für die jeweilige Temperatur genommen (siehe 3.3).

4.2 Elektrolytisch polierte Oberflächen

4.21 Elektrolytkupfer

Die Diffusionsmessungen an Kupferproben mit elektrolytisch polierten Oberflächen zeigen, daß die Werte der Diffusionskoeffizienten unterhalb derjenigen für Proben mit mechanisch geglätteten Oberflächen liegen. Hierbei hat sich die Temperaturabhängigkeit, d.h. die scheinbare Aktivierungsenergie, geändert. Die Streuung der einzelnen Meßwerte um die eingezeichnete Gerade ist relativ groß (Abb.20). Der Geraden entspricht der Ausdruck:

$$D_3 = 6{,}4 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{45\,300}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Die Ortsabhängigkeit der Diffusion bei elektrolytisch polierten Proben ist gerade entgegengesetzt zu der bei mechanisch geglätteten Proben (Abb.22): Für kleine Diffusionszeiten verläuft die Diffusion anscheinend sehr langsam, während sie für große Zeiten anwächst und ebenfalls einen asymptotischen Wert erreicht. Dieses Verhalten wurde auch für die bei 1000 °C geglühten Proben gefunden, die sich trotz der veränderten Korngröße in die Gerade der übrigen Meßwerte einfügen (Abb.20).

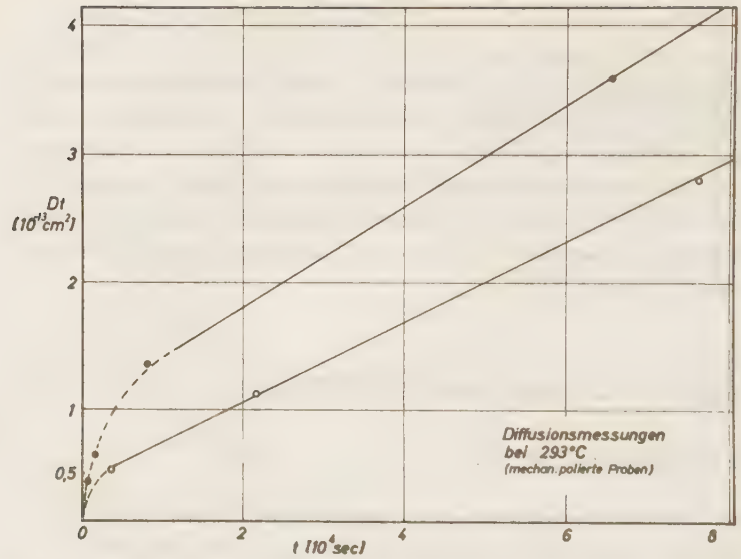


Abb.21 Ortsabhängigkeit der Diffusion bei mechanisch polierten Proben

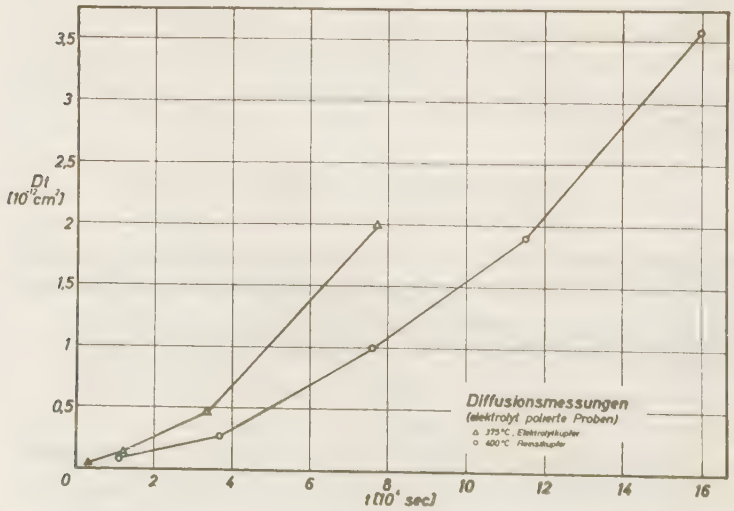


Abb.22 Ortsabhängigkeit der Diffusion bei elektrolytisch polierten Proben

4.22 Reinstkupfer

Die Proben aus Reinstkupfer wurden elektrolytisch poliert. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten liegen niedriger als die für Elektrolytkupfer. Für Proben, deren Oberflächen senkrecht zur Zylinderachse der Kupferstange lagen, wird die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten durch folgende Gleichung wiedergegeben (Abb.20):

$$D_S = 4{,}2 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{46\,800}{RT}\right) \quad cm^2/sec.$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie ist annähernd die gleiche wie bei den elektrolytisch polierten Proben aus Elektrolytkupfer.

Die Diffusion wurde auch in Proben untersucht, deren Oberflächen parallel zur Zylinderachse lagen. Wegen der verschiedenen Versetzungsstruktur dieser und der oben erwähnten Proben (vgl. Abschnitt 3.22) bestand die Möglichkeit, einen Einfluß von Versetzungen auf die Diffusion festzustellen. Im ersten Fall laufen die Versetzungen des hexagonalen Netzwerks senkrecht, im zweiten Fall größtenteils parallel zur Oberfläche der Diffusionsprobe. Wenn man eine schnellere Diffusion entlang Versetzungen annimmt, würde man einen Unterschied in den Diffusionskoeffizienten für beide Probenarten erwarten. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten liegen im Mittel niedriger als diejenigen von Proben mit Oberflächen senkrecht zur Zylinderachse, obwohl die Streuung der Meßwerte groß ist (Abb.20). Der quantitative Beitrag einer Diffusion entlang Versetzungen zu derjenigen in Korngrenzen scheint aber gering zu sein. Berücksichtigt man noch die verschiedene Korngröße bei beiden Probenarten (Abschnitt 3.22), so liegt es nahe, den gefundenen geringen Unterschied in den Diffusionskoeffizienten darauf zurückzuführen.

4.3 Deutung dieser Ergebnisse

Sowohl die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten als auch die verschiedene Ortsabhängigkeit der Diffusion bei mechanisch geglätteten und elektrolytisch polierten Proben können nach vier Gesichtspunkten gedeutet werden:

4.31 Berücksichtigung der Oberflächenstruktur für die Absorption der β-Strahlen

Die Absorptionsverhältnisse für die β-Strahlung des Ni-63 sind entsprechend den beiden Oberflächenarten verschieden (Abb.23). Während die mechanisch geglättete Oberfläche abwechselnd Täler und Grate aufweist, wird die elektrolytisch polierte Oberfläche vergleichsweise eingeebnet sein. Nimmt man an, daß das radioaktive Nickel stets senkrecht zur Mikrooberfläche ein-

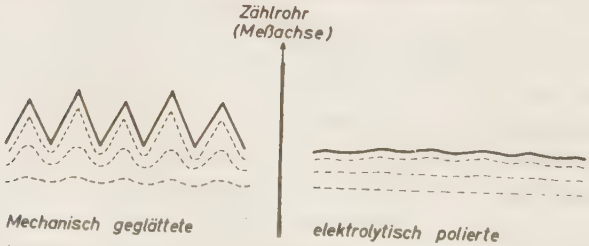


Abb.23 Mikrostruktur von Kupferoberflächen (schematisch)

diffundiert, so wird bei mechanisch polierten Proben wegen der Schräglage der Mikrooberfläche zur Meßachse (Probe - Zählrohr) ein längerer Absorptionsweg gemessen als dem Diffusionsweg entspricht. Bei elektrolytisch polierten Proben fällt in erster Näherung diese Unterscheidung fort. Eine abschätzende Rechnung für konstanten Absorptionskoeffizienten ergibt (vgl. Abb.24):

$$dI = C\, f(x')\, c(x,t)\, dx$$

$$= \frac{I_o}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{\mu x}{\sin\alpha}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx$$

$$I/I_o = \exp\left(\frac{\mu^2 Dt}{\sin^2\alpha}\right)\left[1 - \phi\left(\frac{\mu\sqrt{Dt}}{\sin\alpha}\right)\right]$$

Abb.24

mit dem GAUSSschen Fehlerintegral:

$$\phi(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_o^{\xi} \exp(-x^2)\, dx$$

f(x') = Absorptionsfunktion,
c(x,t) = Konzentrationsverteilung
μ = Absorptionskoeffizient,
X = Eindringtiefe der Diffusion.

Bei gleichem I/I_o findet man:

$$\frac{D \text{ (unter Berücksichtigung von } 2\alpha)}{D \text{ (bei ebener Oberfläche)}} = \sin^2\alpha .$$

Man erhält für spitze Gratwinkel ($60^o \leqslant 2\alpha \leqslant 80^o$) einen Faktor von 2 bis 4 für die Diffusionskoeffizienten. Da diese Unterscheidung der Oberflächenstruktur für kleine Eindringtiefen eine zunehmende Rolle spielt, wird dadurch auch eine Temperaturabhängigkeit dieses Effektes vorgetäuscht. Experimentell wird aber bei niedrigen Temperaturen ein wesentlich größerer Faktor gefunden (> 10), so daß diese Erklärung nicht ausreicht.

4.32 Abhängigkeit der β-Streuung von der geometrischen Anordnung

In einer Arbeit von RUDER und BIRCHENALL (17) wurde zur Klärung dieses Problems die Abhängigkeit der Streuung der β-Strahlen von der Beschaffenheit der Oberfläche herangezogen. Es wurde beobachtet, daß die gemessene β-Aktivität vom Winkel zwischen Oberfläche des Ab-

sorbers und Meßachse abhängig ist (bei sonst gleichbleibenden Bedingungen), wobei die durch den Winkel bedingte Schichtdickenänderung eliminiert wurde (Abb.25). Je schräger die Absorberfolie steht, um so mehr nimmt die Aktivität ab. Wendet man dieses Ergebnis auf eine sehr rauhe Oberfläche an, so wird man wegen der Abhängigkeit der Aktivitätsmessung von der Lage des Absorbermaterials zunächst einen größeren Aktivitätsabfall feststellen als der Diffusion entspricht. Mit zunehmender Eindringtiefe wird dieser Effekt kleiner, weil die Linien gleicher Konzentration nicht mehr parallel zur Mikro-, sondern zur Makrooberfläche verlaufen, deren Normale parallel zur Meßachse ist (Abb.23). Bei elektrolytisch polierten Proben entfällt diese Unterscheidung in erster Näherung.

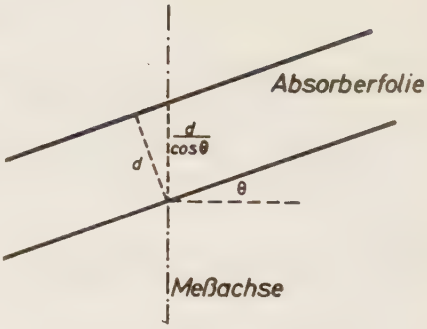


Abb.25 Lage einer Absorberfolie zwischen Präparat und Zählrohr

4.33 Einfluß der Oberflächenstruktur

Die oberflächennahen Schichten geschliffener Metallproben sind in ihrer kristallographischen Struktur stark gestört (18), man hat Bereiche mit gesintertem Schleifschutt (BEILBY-Schicht) und in dem Restgitter eine extrem hohe Versetzungsdichte vorliegen. Diese Störungen sind auch durch längeres Glühen bei 500 °C nicht zu beseitigen, so daß die schnellere Diffusion durch diese Störschicht äußerst wahrscheinlich ist, im Gegensatz zur Diffusion in der Oberflächenzone elektrolytisch polierter Proben. Durch das elektro-

lytische Polieren werden nicht nur Grate und Spitzen eingeebnet, sondern es wird auch die Störschicht beseitigt, wie man abschätzen kann:

$$\text{abgetragene Schichtdicke } d = \frac{\text{Molmasse} \cdot \text{Strom} \cdot \text{Zeit}}{F \cdot \varrho \cdot n \cdot A}$$

F = Fläche der Probe = 1,32 cm^2,
ϱ = Dichte des Kupfers = 8,92 g/cm^3,
n = Wertigkeit des Ions,
A = Faraday-Konstante,
Strom = 0,9 Ampère, Zeit = 30 sec.

Mit diesen Werten erhält man $d = 10\mu$. Da meistens noch länger als 30 sec poliert wurde, ist die abgetragene Schicht größer als die mittlere Korngröße des Polier- bzw. Schleifmittels; es ist nicht anzunehmen, daß eine durch das mechanische Polieren hervorgerufene Störschicht tiefer als der mittlere Durchmesser des Polierkorns liegt.

Mit Hilfe dieser Überlegung läßt sich auch die verschiedene Ortsabhängigkeit der Diffusion von mechanisch und elektrolytisch polierten Proben bei konstanter Temperatur erklären. Da bei den mechanisch geglätteten Proben die Störungen der Oberfläche von außen nach innen abnehmen, wird auch die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Eindringtiefe kleiner. Für elektrolytisch polierte Proben wird eine homogene Struktur angenommen. Die Nichtkonstanz der Diffusionsgeschwindigkeit (,die bei störungsfreien Bedingungen eigentlich zu erwarten wäre) hat dort ihre Ursache einerseits in der Verletzung der mathematischen Gültigkeit der Auswertfunktion für kleine Eindringtiefen (vgl.Abschnitt 6.1); andererseits kann sich auf der Oberfläche ein dünnes Oxydhäutchen befinden, welches während (19) oder nach dem elektrolytischen Polieren (20) entsteht.

4.34 Bildung einer Deckschicht (Oxydhaut) bei elektrolytisch polierten Proben

Mit Hilfe der elektrometrischen Methode der Dickenmessung von Oxydfilmen auf Metallen (20,21) stellte man fest, daß bereits unmittelbar nach Beendigung des elektrolytischen Polierens Oxydfilme von 15-25 Å Dicke gebildet werden, wenn man gewöhnliche Waschlösungen verwendet. Bei Waschen mit sauerstoffarmen Lösungen wurde eine Filmdicke von 6,5 Å gemessen.

Die elektrolytisch polierten Kupferproben wurden zwar zur Reduktion in Wasserstoffatmosphäre bei 500 °C geglüht, aber die Oxydbildung auf der Oberfläche der Proben ließ sich später nicht verhindern, weil bei der elektrolytischen Abscheidung des radioaktiven Nickels Bäder verwendet werden müssen, die keineswegs sauerstofffrei sind. Bei 1000 °C geglühte Proben, auf denen anschließend sofort Ni-63 abgeschieden wurde, zeigten bei der Diffusion das gleiche Verhalten wie die bei 500 °C geglühten Proben.

Der gebildete Oxydfilm wird mit abnehmender Temperatur und gleichzeitig kleiner werdender Eindringtiefe der Teilchen in zunehmendem Maße entscheidend für den Diffusionsvorgang. Die Diffusion muß für kleine Eindringtiefen langsamer verlaufen als für große (bei konstanter Temperatur). Damit ist die Ortsabhängigkeit der Diffusion bei elektrolytisch polierten Proben qualitativ erklärt. Eine Oxydschicht tritt auch bei mechanisch polierten Proben auf (18,21). Die Dicken liegen in der Größenordnung von 30-50 Å. Bei frisch reduzierten Proben bildet sich nach einer halben Stunde (25 °C, trockener Sauerstoff) ein Oxydfilm von 10-20 Å. Jedoch spielt dieser bei mechanisch polierten Proben nur eine untergeordnete Rolle, weil die durch die mechanische Bearbeitung entstandene Störschicht einen weit größerem

Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit hat.

4.35 Einfluß von Verunreinigungen auf die Diffusion

Die Beobachtung, daß die Diffusion im Reinstkupfer langsamer als in dem verunreinigten Kupfer verläuft, entspricht den Erwartungen (22,23). Die elastischen Verformungen, die durch Fremdatome hervorgerufen werden, verändern die Potentialschwellen für den Diffusionsschritt. Eine statistische Verteilung der Fremdatome erhöht die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit um den Faktor exp (bx), wobei x der Atombruch der Fremdatome und b eine Konstante ist (b liegt zwischen 10 und 10^3). Die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit ist temperaturunabhängig, wie die Experimente bestätigen. Nimmt man als Gesamtverunreinigung im Elektrolytkupfer $x = 5 \cdot 10^{-5}$ an, so würde man mit Hilfe des abgelesenen Wertes $bx = 0{,}7$ einen sehr großen Faktor $b = 1{,}4 \cdot 10^5$ erhalten. Die Differenz in den Diffusionskoeffizienten für Elektrolyt- und Reinstkupfer ist auch durch die sehr unterschiedliche Korngröße bedingt; dieser Einfluß kann leider nicht abgeschätzt werden.

5. Wirkung energiereicher α-Teilchen auf die Diffusionsgeschwindigkeit

Die Diffusion von Ni-63 in Kupfer unter gleichzeitiger Bestrahlung mit α-Teilchen wurde nur an Elektrolytkupfer gemessen. Alle Probenoberflächen waren elektrolytisch poliert.

Die Reichweite der α-Teilchen, die nach dem Durchdringen der Aluminiumfolie noch eine Energie von etwa 3 MeV haben, beträgt nach der Formel von BRAGG und KLEEMAN:

$$R = 3{,}2 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{A}{\varrho}}\, R_{Luft} \ [cm]$$

$$= 3{,}2 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{A}{\varrho}}\, 0{,}32\, E_\alpha^{3/2} = 4{,}75\,\mu .$$

A = Atommasse von Kupfer,

ϱ = Dichte von Kupfer,

E_α = Energie der α-Teilchen.

Die mittlere Reichweite der Diffusion für $D = 10^{-18} cm^2/sec$ und $t = 2 \cdot 10^5$ sec ist aber nur:

$$\sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{2Dt} = 6{,}3 \cdot 10^{-3}\,\mu ,$$

d.h. die Diffusion verläuft im Gebiet der direkten Strahlenwirkung.

5.1 Messungen

Die Diffusionstemperaturen bei diesen Versuchen lagen so niedrig ($\leq 285\ ^\circ C$), daß die thermische Diffusion innerhalb der Meßzeiten nicht mehr beobachtbar war. Die erste Diffusionsperiode ohne Bestrahlung dauerte acht Stunden, wobei das resultierende Aktivitätsverhältnis zwischen 0,998 und 0,995 lag. In der zweiten Diffusionsperiode wurde die Probe drei Stunden bestrahlt; dabei ergab sich ein Aktivitätsabfall auf 0,980 bis 0,970. In den nachfolgenden Perioden unter Bestrahlung fiel die Aktivität weiter ab. Folgte diesen Perioden wieder eine ohne Bestrahlung, blieb das Aktivitätsverhältnis konstant (keine Diffusion) (Abb.26).

Der Methandurchflußzähler ermöglicht die Trennung von α- und β-Impulsen, weil die α-Impulse bei 1,5 kVolt und die Summe von α- und β-Impulsen bei 2,4 kVolt gemessen werden. Auf diese Weise wurde die Aktivität der Diffusionsproben auf α-Impulse hin überprüft, welche von Poloniumatomen aus der α-Quelle herrüh-

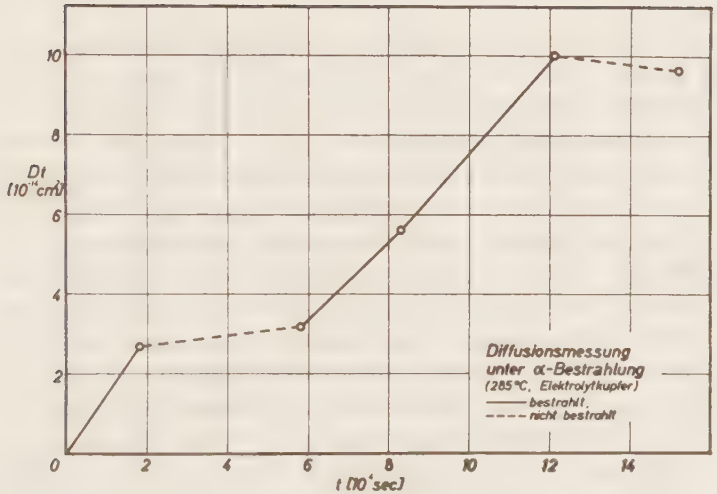


Abb.26 Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit durch Bestrahlung mit α-Teilchen

ren konnten. Diese zusätzlichen α-Impulse wurden gegebenenfalls von der Gesamtaktivität abgezogen.

Die gemessenen Diffusionskoeffizienten unter α-Bestrahlung im Temperaturbereich von 285 bis 230 °C lagen im Mittel unabhängig von der Temperatur bei $1 \cdot 10^{-18}$ cm^2/sec (Abb.20). Bei 210 °C war nur die erste Periode unter Bestrahlung von einem starken Aktivitätsabfall begleitet, während bei den folgenden die Diffusion stetig langsamer wurde. Dieses läßt eine in (oder zwischen) den einzelnen Meßperioden zunehmend stärker werdende Diffusionshemmung vermuten, wahrscheinlich eine durch die Bestrahlung begünstigte Oxydation des Kupfers. Das Ergebnis der Diffusionsmessungen unter α-Bestrahlung lautet:

$$D_4 = 1{,}0 \cdot 10^{-18}\ cm^2/sec\ , \quad Q < 4\ kcal/mol.$$

5.2 Oberflächenbeobachtungen

Bekannt ist die Einebnung der Oberflächen von Einkristallen durch α-Strahlung (24,25). In dem hier verwendeten polykristallinem Material wurde folgendes beobachtet:

(a) Nach längerer Bestrahlungszeit (55 Stunden) zeigten die vor der Bestrahlung glatten, elektrolytisch polierten Kupferoberflächen ein Ätzbild.

(b) Einige bestrahlte Proben, die zur Aktivitätsmessung unter das Zählrohr gelegt wurden und dadurch mit Luft in Berührung kamen, zeigten nach einer halben Stunde (Zählzeit) eine Verfärbung der Oberfläche, die etwa einer Oxydschichtdicke von 200 bis 300 Å entsprechen würde (21). Diese Verfärbung verschwand im Vakuum unter Bestrahlung nur bei Temperaturen oberhalb 210 °C nahezu vollständig. Bei niedrigen Temperaturen blieb sie bestehen, im Einklang mit der gleichzeitig auftretenden Diffusionshemmung.

6. Diskussion

6.1 Einschränkungen der mathematischen Gültigkeit der Auswertfunktion und der Auswertmethode

Bei konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten D gilt für die Beschreibung des Diffusionsvorganges das zweite FICKsche Gesetz (in einer Dimension):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad .$$

c(x,t) ist die Konzentration der diffundierenden Komponente als Funktion von Ort x und Zeit t. Eine einfache Lösung dieser Differentialgleichung ist das

einseitige Quellenintegral (1,2):

$$c(x,t) = \frac{m}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right).$$

Sie bedeutet, daß sich in einem idealisierten Fall vor der Diffusion (t = 0) die gesamte Substanzmenge (m = Masse pro Fläche) in der Ebene x = 0 befindet, und daß für alle späteren Zeiten $t > 0$ durch $c(x,t)$ die sich ergebende Konzentrationsverteilung beschrieben wird. Da es aber keine "unendlich dünnen" Materieschichten gibt, ist die Gleichung zur Auswertung von Experimenten nur zu verwenden, wenn die mittlere Eindringtiefe des diffundierenden Stoffes groß gegen die reale Schichtdicke h desselben (zur Zeit t = 0) ist:

$$\sqrt{2Dt} \gg h.$$

Diese Bedingung ist in den meisten Fällen der vorliegenden Arbeit nicht mehr erfüllt, da sich die Schichtdicken des radioaktiven Materials in der Größenordnung von 30 bis 60 Å bewegen, während die Eindringtiefen manchmal nur 20 Å betragen. Allerdings wurden zur Extrapolation der Diffusionskoeffizienten Eindringtiefen unter 40 Å nicht verwertet.

Hierin liegt auch eine Ursache für die Nichtlinearität der aufgetragenen Funktion Dt gegen t bei konstanter Temperatur für elektrolytisch polierte Proben. Obwohl man die oberflächennahen Zonen dieser Proben als ziemlich homogen ansehen kann, ist dennoch der anfängliche Diffusionskoeffizient zu klein. Berechnet man mit der Lösung der Diffusionsgleichung für endliche Schichtdicken h eine Auswertfunktion $I/I_0 = F'(Dt)$ (bei konstantem Absorptionskoeffizienten μ):

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2}\left[\Phi\left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \Phi\left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right],$$

c_0 = Anfangskonzentration,

$$I/I_o = \frac{1}{2} \int_o^\infty \exp(-\mu x)\left[\phi\left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \phi\left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] dx ,$$

so ergeben sich bei gleichem Wert I/I_o mit dieser Funktion größere Dt-Werte als bei der mit dem Quellenintegral berechneten Auswertfunktion (unter Berücksichtigung der Selbstabsorption in der Schicht h). Dieser Unterschied ist um so größer, je kleiner die Dt-Werte, d.h. die mittleren Eindringtiefen der Diffusion sind (5,26). Der Ausdruck für die Auswertfunktion bei einem in drei Bereiche aufgeteilten Absorptionskoeffizienten, wie er in dieser Arbeit vorliegt, muß heißen (5):

$$I/I_o = \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^{4} \int_{\eta_{\nu-1}}^{\eta_\nu} \exp(a_\nu + b_\nu x)\left[\phi\left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \phi\left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] dx$$

a_ν, b_ν = Absorptionskoeffizienten,

η_ν = Grenzen der einzelnen Absorptionsbereiche.

Da es sich in der vorliegenden Arbeit aber in erster Linie um Relativmessungen von Diffusionskoeffizienten handelte, wurde auf die umfangreiche Berechnung dieses exakteren Ausdruckes verzichtet. Die Bezeichnung "Relativmessung" ist in folgendem Sinne gemeint: Die Diffusionskoeffizienten sollen Funktionen mehrerer Parameter sein (z.B. Temperatur, Oberflächenstruktur, Reinheit, Bestrahlung mit α-Teilchen). Es werden nur solche Diffusionskoeffizienten verglichen, die für gleiche mittlere Eindringtiefe ausgewertet worden sind. Bei diesen Diffusionskoeffizienten handelt es sich dann um Relativmessungen, wenn wenigstens zwei der Parameter verschieden sind. Diese Messungen können in Bezug auf die beiden Parameter (hier: Oberflächenstruktur und Temperatur; Reinheit und Temperatur; Bestrahlung und Temperatur) miteinander verglichen werden. In einem konkreten Fall (Abb.20) bedeutet diese Definition: Der Diffusionskoeffizient $1 \cdot 10^{-17}$ cm^2/sec kann erhalten werden

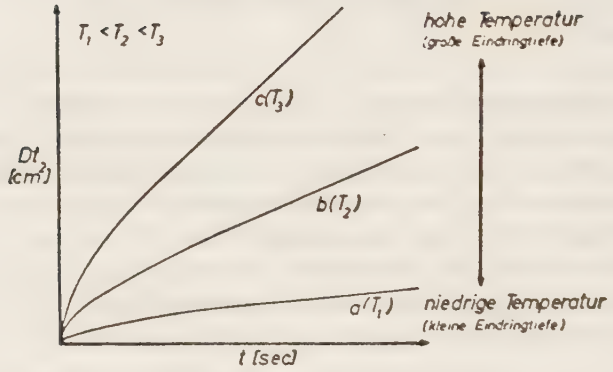
1) bei 382 °C in elektrolytisch poliertem Reinstkupfer,
2) bei 354 °C in elektrolytisch poliertem Elektrolytkupfer,

3) bei 313 °C in mechanisch poliertem Elektrolytkupfer,
4) bei 242 °C in mechanisch geschliffenem Elektrolytkupfer.

Wenn die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur gemessen wird, so sollte die Auswertung aller Diffusionskoeffizienten für gleiche mittlere Eindringtiefe vorgenommen werden, insbesondere wenn die Funktion Dt gegen t (bei konstanter Temperatur) nicht linear ist. Dieser Fall liegt bei fast allen Versuchen vor, die dafür maßgebenden Gründe wurden in Abschnitt 4.3 ausführlich behandelt.

Wegen des großen Temperaturbereiches, in dem die Diffusion gemessen wurde, und wegen der sehr kleinen Diffusionskoeffizienten war es aber unter den gegebenen Umständen unmöglich, eine Auswertung aller Experimente für gleiche mittlere Eindringtiefe vorzunehmen. Insgesamt reichen die Eindringtiefen von 20 bis 2000 Å im Temperaturbereich 250 bis 520 °C, d.h. zur Erreichung gleicher Eindringtiefen (z.B. $\sqrt{Dt} = 10^{-6}$ cm) hätten Diffusionszeiten von 10^6 sec (28 Tage) bis 10^2 sec (zwei Minuten) vorgegeben werden müssen; das ist besonders bei den kleinen Zeiten schwierig.

Da die Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene mittlere Eindringtiefen ausgewertet werden, wird die Größe Q, welche die Temperaturabhängigkeit beschreibt, systematisch verfälscht, weil die Eindringtiefe $\sqrt{Dt}$ über die Zeit t indirekt von der Temperatur abhängt (zusätzlich zur direkten Abhängigkeit). Abb.27 zeigt schematisch den Verlauf von Dt-t-Kurven für mechanisch polierte Proben bei verschiedenen Temperaturen. Im Versuch (c) ist für kleine Diffusionszeiten schon der gesamte Diffusionsbereich von Versuch (a) und fast auch von Versuch (b) überschritten. Wegen



Diffusion in mechanisch polierten Proben (schem.)

Abb.27

der Orts- (bzw. Zeit-) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird der extrapolierte Wert von Versuch (c) relativ zu niedrig gegenüber dem von Versuch (a) oder (b) sein.

Bei elektrolytisch polierten Proben liegen die Verhältnisse genau umgekehrt: In diesem Fall haben die extrapolierten Diffusionskoeffizienten für hohe Temperaturen einen relativ zu großen Wert gegenüber denen bei niedrigen Temperaturen. Daraus kann sich bereits eine verschiedene "scheinbare Aktivierungsenergie" bei mechanisch und elektrolytisch geglätteten Proben ergeben.

6.2 Vergleich mit früheren Messungen am System Kupfer-Nickel

In dem Zustandsdiagramm Kupfer-Nickel, welches vollständige Mischbarkeit zeigt, wurden zahlreiche Messungen der konzentrationsabhängigen Fremddiffusion vorge-

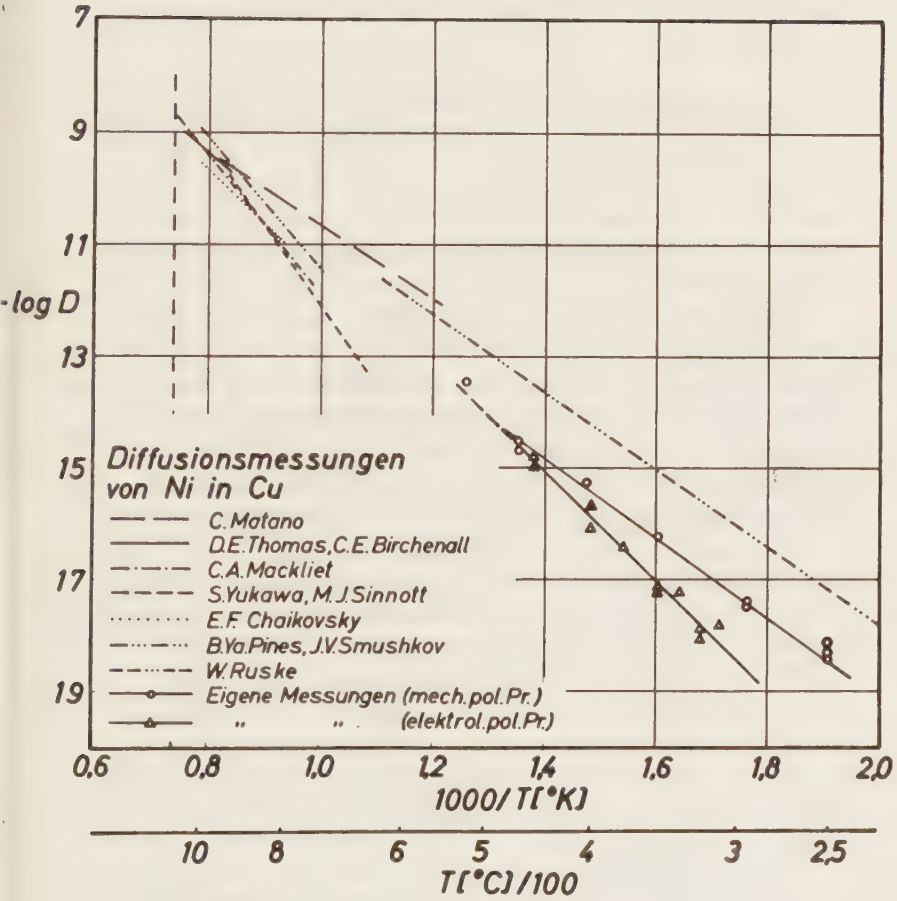


Abb.28 Übersicht über Diffusionsmessungen von Nickel in Kupfer (gesamter bisher gemessener Temperaturbereich).

nommen. Unter den in den beiden vorangegangenen Abschnitten ausgedrückten Vorbehalten können die Werte der auf reines Kupfer extrapolierten oder für geringen Nickelgehalt gemessenen Diffusionskoeffizienten zum Vergleich der Messungen dieser Arbeit herangezogen werden (Abb.28).

Im Temperaturbereich 550-1083 ^{o}C sind für polykristallines Kupfer scheinbare Aktivierungsenergien von 29,8 kcal/mol (28) bis 49,3 kcal/mol (30) gemessen worden, während die übrigen Arbeiten (27,29,31) dazwischenliegende Werte angeben. YUKAWA und SINNOTT (32) haben die Diffusion von Ni-63 in Kupfer gemessen; sie finden eine Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von dem Korngrenzenwinkel. Diese Funktion hat ein absolutes Maximum bei 64,8 kcal/mol für Einkristalle und ein Minimum bei 37 kcal/mol für einen Korngrenzenwinkel von 45^{o}. In einer neueren Arbeit wird für die Diffusion von Nickel in Kupfereinkristallen eine scheinbare Aktivierungsenergie von 56,5 kcal/mol angegeben (33).

Über die Diffusion in Schichten aus Kupfer und Nickel liegen viele Messungen vor. Es werden häufig röntgenographische Methoden angewandt, die entweder die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ermitteln (34,35) oder aber einen gemittelten Diffusionskoeffizienten (unabhängig von der Konzentration) angeben (36-39). Die scheinbaren Aktivierungsenergien für letztere sind sehr niedrig und liegen zwischen 23,5 und 27,5 kcal/mol.

Die einzigen für tiefe Temperaturen angegebenen Werte für Diffusionskoeffizienten in Mehrfachschichten aus Nickel-Kupfer sind von RUSKE (40), der aus der prozentualen Abnahme der Sättigungsmagnetisierung solcher Schichtpakete einen "gemeinsamen" Diffusions-

koeffizienten berechnet. Dabei ergibt sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 31,5 kcal/mol für den Temperaturbereich 200-630 °C, welche mit der Messung an mechanisch geschliffenen Proben dieser Arbeit etwa übereinstimmt.

Direkte Diffusionsmessungen in dem Temperaturbereich < 500 °C sind nicht bekannt.

6.3 Diffusionsmessungen unter Bestrahlung

6.31 Zur Theorie der Strahlenschädigung von Metallen

Die theoretische Berechnung der Wanderungsenergien verschiedener Fehlstellen in Metallen (41-45) und die entsprechende Deutung zahlreicher Diffusions- und Abschreckexperimente an Metallen führen allgemein zu der Annahme, daß die Diffusion über einen Leerstellenmechanismus verläuft. Die Sprungwahrscheinlichkeit einer Leerstelle hängt exponentiell (Theorie des Übergangszustandes) von der Temperatur ab [Zusammenfassung: siehe (46)]:

$$\nu_\ell = \nu Z \exp\left(\frac{\Delta S_w}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_w}{kT}\right)$$

ν_ℓ = Sprungfrequenz der Leerstelle,
ν = Schwingungsfrequenz,
Z = Koordinationszahl,
ΔS_w = Entropie der Wanderung der Leerstelle,
ΔH_w = Enthalpie der Wanderung der Leerstelle,
k = Boltzmann-Konstante.

Die Leerstellenkonzentration ℓ als Funktion der Temperatur lautet:

$$\ell = \exp\left(\frac{\Delta S_B}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_B}{kT}\right),$$

ΔS_B = Bildungsentropie der Leerstelle,
ΔH_B = Bildungsenthalpie der Leerstelle.

Beide Funktionen sind dem Diffusionskoeffizienten D_ℓ proportional, als Faktor tritt das Quadrat der mittleren Sprungentfernung λ^2 hinzu:

$$D_\ell = \lambda^2 \nu_\ell \ell = Z \lambda^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_W + \Delta S_B}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_W + \Delta H_B}{kT}\right)$$

$$= D_o \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

Vergleichend kann man definieren:

$$D_o = Z \lambda^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_W + \Delta S_B}{k}\right)$$

$$Q = \Delta H_W + \Delta H_B .$$

Wird nun ein Metall mit α-Teilchen hoher Energie bestrahlt, so wird die gesamte pro Zeiteinheit abgegebene Energie auf die Atome bzw. das Kristallgitter übertragen (4,47,48). Der stärkste Energieverlust der α-Teilchen besteht in der Ionisation der Metallatome; für das Bremsvermögen gilt [(16); siehe auch Abschnitt 3.4]:

$$-\frac{dE}{dx} = N_e \frac{2\pi M Z^2 e^4}{m_e E_\alpha} \ln \frac{4 m_e E_\alpha}{M I} .$$

Für Kupfer wurde das Bremsvermögen von α-Teilchen mit einer Energie von 3 MeV berechnet:

$$-\frac{dE}{dx} = 6890 \frac{MeV}{cm} .$$

Weiterhin verlieren die α-Teilchen Energie durch Stöße mit einzelnen Gitterbausteinen. Ein großer Teil der gestoßenen Atome wird an seinen Gitterplätzen bleiben und die zusätzliche Energie durch sekundäre Stöße an die Nachbaratome ableiten. Ein geringer Teil wird zen-

tral getroffen und von seinem Platz entfernt. Nimmt man für diesen Sprung des angestossenen Teilchens eine Schwellenenergie E_s [für Kupfer 24 eV (49)] an, so kann man nach diesem Modell die Zahl der pro α-Teilchen entstehenden Frenkelpaare (Leerstelle und Zwischengitterteilchen) berechnen. Dabei setzt man RUTHERFORDsche Streuung mit einem Wirkungsquerschnitt proportional $1/E^2$ (E = übertragene kinetische Energie) voraus (4):

$$\bar{n} = \frac{1}{2} \frac{E_m}{E_m - E_s} \left[1 + \ln \frac{E_m}{2E_s} \right]$$

$$\approx \frac{1}{2} \ln \frac{E_m}{2 E_s} \quad ,$$

$E_m = \frac{4 m M}{(m + M)^2} E_\alpha$ = mittlere kinetische Energie,

m = Masse des α-Teilchens,

M = Masse des Kupferatoms.

Für E_α = 3 MeV und E_s = 24 eV erhält man:

$$\bar{n} = 5 \frac{\text{Frenkelpaare}}{\alpha\text{-Teilchen}} \quad .$$

Diese Zahl ist weit geringer als die nach dem Modell von KINCHIN und PEASE (50) für Neutronen gleicher Energie berechnete, die in der Größenordnung von 10^3 liegt.

Bei einer Aktivität von ca. 3 Curie des Po-210-Präparates hat man $3 \cdot 3{,}7 \cdot 10^{10}$ α-Teilchen/sec zur Verfügung. Unter Berücksichtigung der geometrischen Anordnung während der Bestrahlung beträgt die Zahl der pro Sekunde und Probenoberfläche auftreffenden α-Teilchen etwa $1 \cdot 10^{10}$ sec^{-1}. Damit kann die Fehlstellenerzeugung in dem von den α-Teilchen durchsetzten Kupfer abgeschätzt werden:

bestrahltes Volumen: $V = R_\alpha \cdot F = 4{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}32\ cm^3$,
Anzahl der Atome in 1 cm^3 Kupfer:

$$N = \frac{8{,}32}{64}\ 10^{23}\ cm^{-3}\ ,$$

Anzahl der Atome im Volumen V:

$$N' = N\ V = 8{,}24 \cdot 10^{18}\ ,$$

Fehlstellenerzeugung im Volumen V:

$$k = \frac{n}{N'}\ 10^{10} = 6 \cdot 10^{-9}\ \frac{\text{Frenkelpaare}}{\text{sec}}\ .$$

6.32 Vergleich der Messungen mit der Theorie

Die durch die Bestrahlung zusätzlich zur thermischen Fehlstellendichte erzeugten Fehlstellen können auf verschiedene Art ausheilen. Sie können zu inneren und äußeren Senken diffundieren oder als Leerstelle und Zwischengitteratom zu einem normalen Gitteratom rekombinieren. Diese Prozesse können auch nebeneinander auftreten. Entsprechend diesen einzelnen Fällen kann man Bilanzgleichungen für die zeitliche Änderung der Fehlstellenkonzentrationen aufstellen und den stationären Zustand berechnen (51).

Nimmt man ein Verschwinden der Fehlstellen an festen Senken (z.B. Versetzungen, innere und äußere Oberflächen) an, so gilt im stationären Zustand (es werden zunächst nur Leerstellen betrachtet, das Analoge gilt für Zwischengitteratome):

$$\frac{d\ell}{dt} = k - k_\ell \cdot \ell = 0\ ,$$

k = bereits berechnete konstante Fehlstellenerzeugung durch die Strahlung,

k_ℓ = Geschwindigkeitskonstante des Ausheilvorganges der Leerstellen,

$$\ell = \frac{\text{Zahl der Leerstellen}}{\text{Zahl der vorhandenen Gitterplätze}} .$$

Die Näherung des stationären Zustandes ist gültig, wenn die benötigte Zeit zur Entstehung einer konstanten Fehlstellenerzeugung k durch die Bestrahlung klein ist gegen die Gesamtdauer des Experimentes und die Fehlstellenkonzentration klein gegen 1 ist. Dann ist die Leerstellenkonzentration:

$$\ell = \frac{k}{k_\ell} .$$

k_ℓ ist proportional zum Diffusionskoeffizienten für Leerstellen:

$$k_\ell = \alpha_\ell \nu_\ell \lambda^2,$$

α_ℓ = Proportionalitätskonstante.

Bei Vernichtung der Leerstellen an Versetzungen kann abgeschätzt werden (4). Für eine Versetzungsdichte von $10^{10} - 10^{11}$ cm^{-2} ist α_ℓ in der gleichen Größenordnung, also etwa 10^{10} cm^{-2}.

Ist D'_ℓ der Diffusionskoeffizient bei einer stationären Fehlstellenerzeugung, so findet man:

$$D'_\ell = (\ell + \ell_0)\, \lambda^2 \nu_\ell = \frac{k}{\alpha_\ell} + \ell_0 \lambda^2 \nu_\ell$$

$$= \frac{k}{\alpha_\ell} + D_\ell ,$$

ℓ_0 = Konzentration thermischer Leerstellen,
D_ℓ = thermischer Diffusionskoeffizient.

Demnach ist die Differenz $D'_\ell - D_\ell$ temperaturunabhängig. Wegen der Kleinheit von D_ℓ bei tiefen Temperaturen wird D'_ℓ, der Diffusionskoeffizient unter Bestrahlung, selbst temperaturunabhängig.

Eine völlig analoge Betrachtung gilt für die durch die α-Strahlung erzeugten Zwischengitteratome, deren Konzentration

$$z = \frac{\text{Zahl der Zwischengitteratome}}{\text{Zahl der vorhandenen Gitterplätze}}$$

ist. Für den Diffusionskoeffizienten D'_z der Zwischengitteratome bei stationärer Fehlstellenerzeugung erhält man:

$$D'_z = \frac{k}{\alpha_z} + D_z \approx \frac{k}{\alpha_\ell} \quad , \qquad \alpha_z = \alpha_\ell \, .$$

D_z wird vernachlässigt, weil die Bildungsenthalpie thermischer Zwischengitteratome sehr groß ist (≈ 5 eV für Kupfer (52)]. Im stationären Fall ist der durch die Bestrahlung bedingte Diffusionskoeffizient durch die Summe

$$D' = D'_\ell + D'_z = \frac{2k}{\alpha_\ell}$$

gegeben. Mit den bereits abgeschätzten Werten für k und α_ℓ erhält man:

$$D' = \frac{2 \cdot 6 \cdot 10^{-9}}{10^{+10}} \approx 1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Die Messungen der Diffusionskoeffizienten unter α-Bestrahlung stimmen mit diesem Ergebnis überein, sowohl hinsichtlich der Größenordnung wie auch der Temperaturabhängigkeit.

Der hier berechnete Fall des "linearen Ausheilens" von Fehlstellen und die beiden anderen anfangs erwähnten Fälle sind in den Ergebnissen tabellarisch zusammengefaßt (51):

Fall Nr.	Ausheil-mechanism.	scheinbare Aktivierungs-energie für die beschleu-nigte Diffusion	Abhängigkeit der Diffusion von k
1	linear	0	linear
2	Rekombi-nation	Leerstellen: $\Delta H_w^e - \frac{1}{2}\Delta H_w^z$	
		Zwischengitteratome: $\frac{1}{2}\Delta H_w^z$	Quadratwurzel
3	1 + 2	$\frac{1}{2}\Delta H_w^e$	Quadratwurzel

6.33 Frühere Beobachtungen erhöhter Diffusionsgeschwindigkeit unter Teilchenbeschuß

Der Einfluß von energiereichen Strahlen auf die Diffusion ist mehrfach direkt untersucht worden, viele Versuche verliefen erfolglos (z.B. 53,54). ARNDT und HINES (55) haben die Diffusion in einer Legierung aus Kupfer und Zink (10 Gewichtsprozente Zink), welche mit 30 keV Neonionen bombardiert wurde, auf dem Umweg über die Verdampfung von Zink im Vakuum bei Temperaturen von 207-316 °C gemessen. Die Erzeugungsgeschwindigkeit der Fehlstellen in diesem Fall war extrem groß, nämlich $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ sec^{-1}. Die scheinbare Aktivierungsenergie der strahlungsbegünstigten Diffusion betrug 9,3 kcal/mol.

In den Experimenten von DIENES und DAMASK (51) an einer Kupfer-Zink-Legierung (30 Gewichtsprozente Zink) wurde eine temperaturunabhängige Diffusion unter Neutronenbestrahlung gefunden. Die Diffusion wurde über den elektrischen Widerstand gemessen.

DIETZE und BALTHESEN (56) beobachteten einen tempera-

turunabhängigen Bereich für die Diffusion unter Neutronenbestrahlung in einer Legierung aus Eisen und Silizium (3 Gewichtsprozente Silizium). In diesem Fall wurde der zeitliche Abfall der Permeabilität nach einer Entmagnetisierung gemessen, wobei dieser Abfall der Diffusion von Leerstellen zu Domänengrenzen hin zugeordnet wurde.

FRENZEL (25) konnte bei Messung der Selbstdiffusion in Blei sowohl für Poly- wie auch Einkristalle eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit durch Bestrahlung mit α-Teilchen eines Poloniumpräparates nachweisen. Die Selbstdiffusion wurde nach der Methode von HEVESY und SEITH (57) bestimmt.

BIERMANN und HEITKAMP (58) haben ebenfalls nach der Methode von HEVESY und SEITH die Diffusion von Blei in Silber gemessen; sie stellten unter Bestrahlung eine Erhöhung der Diffusion fest.

6.4 Einfluß von Versetzungen auf die Diffusion

Zur Untersuchung des Einflusses von Versetzungen auf die Diffusion ist es notwendig, sowohl die Korngrenzen- als auch die Volumendiffusion möglichst zu unterdrücken. Man muß daher die Diffusion in Einkristallen verschiedener Versetzungsdichte bei so niedrigen Temperaturen messen, daß die Volumendiffusion keine Rolle mehr spielt. In einigen Experimenten wurde versucht, die Diffusion entlang Stufenversetzungen zu messen (59,60), jedoch konnte man bisher nicht zu eindeutigen Ergebnissen gelangen. Auch bei normalen Diffusionsexperimenten weisen lange "Schwänze" in den Konzentrationsverteilungen auf eine "Kurzschlußdiffusion" hin (63,66), die einen Teil der diffundierenden Komponente weit in das Grundmetall hineinwandern läßt.

Es gibt bereits theoretische Überlegungen (61,62,64,65), nach denen eine erhöhte Diffusion entlang Versetzungslinien sehr wahrscheinlich ist.

Die Methode zur Messung sehr kleiner Diffusionskoeffizienten, die in dieser Arbeit verwendet wurde, läßt eine Prüfung der theoretischen Erwartungen möglich erscheinen. Die Messungen am Reinstkupfer (vgl. Abschnitt 4.22) zeigen, daß der Einfluß der Korngrenzen gegenüber dem von Versetzungen auf die Diffusionsgeschwindigkeit überwiegt. Man müßte daher die Diffusion von Ni-63 in gut zu bearbeitenden Einkristallen (Silizium oder Kupfer) für verschiedene Versetzungsdichten untersuchen, welche durch einen definierten Biegeversuch in den Kristall hineingebracht würden. Auf diese Weise ließe sich die Versetzungsdichte um mehrere Zehnerpotenzen variieren, so daß z.B. bei einer festen Temperatur die Diffusion als Funktion der Versetzungsdichte gemessen werden könnte.

7. Literaturverzeichnis

1) W.JOST
Diffusion, Darmstadt 1957

2) W.JOST
Diffusion in Solids, Liquids, Gases, New York 1960

3) W.SEITH
Diffusion in Metallen, Berlin 1955

4) G.J.DIENES, G.H.VINEYARD
Radiation Effects in Solids, New York 1957

5) H.P.BONZEL
Diplomarbeit, Göttingen 1963

6) R.LINDNER, E.SPICAR
Arkiv för Kemi 7, 565 (1955)

7) E.P.POLUSHKIN
Structural Characteristics of Metals, Amsterdam 1964

8) M.D.HUNT, R.W.SMITH
Can. J. Phys. 40, 1245 (1962)

9) J.BARTHEL, J.KUNZE, R.SCHARFENBERG
Phys.stat.sol. 6, 529 (1964)

10) B.ILSCHNER, B.REPPICH, E.RIECKE
Disc.Farad.Soc., Göttingen 1964

11) C.ELBAUM
Progr.Metal Physics 8, 203 (1959)

12) W.A.TILLER
J.Appl.Phys. 29, 611 (1958)

13) B.ILSCHNER
Persönliche Mitteilung

14) J.J.KRAMER, G.F.BOLLING, W.A.TILLER
Trans.AIME 227, 374 (1963)

15) K.W.BAGNALL
Endeavour 22, 61 (1963)

16) D.K.HOLMES
in D.S.BILLINGTON, Radiation Damage in Solids,
New York 1962

17) R.C.RUDER, C.E.BIRCHENALL
Trans.AIME 191, 142 (1951)

18) H.RAETHER
Z.Physik 124, 286 (1948)
19) Ya.J.SOZIN, G.A.GORBACHUK
Russ.J.Phys.Chem. 37, 888 (1963)
20) J.A.ALLEN
Trans.Farad.Soc. 48, 273 (1952)
21) W.E.CAMPBELL, U.B.THOMAS
Trans.Electrochem.Soc. 76, 303 (1939)
22) A.W.OBERHAUSER
Phys.Rev. 91, 246 (1953)
23) A.B.LIDIARD
Phil.Mag. 5, 1171 (1960)
24) W.MARTH
Z.angew.Physik 13, 224 (1961)
25) D.FRENZEL
Dissertation, Göttingen 1965
26) A.L.RUOFF
erscheint in J.Appl.Phys.
27) G.GRUBE, A.JEDELE
Z.Elektrochem. 38, 799 (1932)
28) C.MATANO
Jap.J.Phys. 9, 41 (1934)
29) L.C.C.DA SILVA, R.F.MEHL
Trans.AIME 191, 155 (1951)
30) D.E.THOMAS, C.E.BIRCHENALL
Trans.AIME 194, 867 (1952)
31) E.F.CHAIKOVSKY
Dokl.Akad.nauk SSSR 112-117, 123 (1957)
Phys.Chem.Section
32) S.YUKAWA, M.J.SINNOTT
Trans.AIME 203, 996 (1955)
33) C.A.MACKLIET
Phys.Rev. 109, 1964 (1958)
34) B.Ya.PINES, I.V.SMUSHKOV
Soviet Physics - Sol.State 1, 858 (1959-60)
35) B.Ya.PINES, I.V.SMUSHKOV, I.G.IVANOV
Soviet Physics - Sol.State 4, 1380 (1962-63)

36) B.FISHER, P.S.RUDMAN
J.Appl.Phys. 32, 1604 (1961)
37) M.KANTOLA, M.HÄMÄLÄINEN
Ann.Acad.Sci.Fennicae A VI, 108 (1962)
38) M.A.LEVITSKAYA, N.A.VODOP'YANOVA
Soviet Physics - Sol.State 4, 334 (1962-63)
39) G.O.TRØNSDAL, H.SØRUM
Phys.stat.sol. 4, 493 (1964)
40) W.RUSKE
Phys.stat.sol. 1, K85 (1961)
41) H.B.HUNTINGTON, F.SEITZ
Phys.Rev. 61, 315 (1942)
42) H.B.HUNTINGTON, F.SEITZ
Phys.Rev. 76, 1728 (1949)
43) H.B.HUNTINGTON
Phys.Rev. 61, 325 (1942)
44) H.B.HUNTINGTON
Phys.Rev. 91, 1092 (1963)
45) G.SCHOTTKY, A.SEEGER, G.SCHMID
Phys.stat.sol. 4, 419 (1964)
46) W.M.LOMER
Progr.Metal Physics 8, 255 (1959)
47) D.S.BILLINGTON (Herausgeber)
Radiation Damage in Solids, New York 1962
48) D.S.BILLINGTON, J.H.CRAWFORD
Radiation Damage in Solids, Princeton 1961
49) D.T.EGGEN, M.J.LAUBENSTEIN
Phys.Rev. 91, 238 (1955)
50) G.H.KINCHIN, R.S.PEASE
Rept.Progr.Phys. 18, 1 (1955)
51) G.J.DIENES, A.C.DAMASK
J.Appl.Phys. 29, 1713 (1958)
52) H.BROOKS
in "Impurities and Imperfections"
Am.Soc.for Metals, Cleveland 1955
53) R.D.JOHNSON, A.B.MARTIN
J.Appl.Phys. 23, 1245 (1952)

54) P.DUWEZ, R.D.JOHNSON
AEC Report NAA-SR-168 (1952)
55) R.A.ARNDT, R.L.HINES
J.Appl.Phys. 32, 1913 (1961)
56) H.D.DIETZE, E.BALTHESEN
Nukleonik 3, 8 (1961)
57) G.V.HEVESY, W.SEITH
Z.Physik 56, 790 (1929)
58) W.BIERMANN, D.HEITKALP
Persönliche Mitteilung
59) A.A.HENDRICKSON, F.S.MACHLIN
Trans.AIME 200, 1035 (1954)
60) G.P.WILLIAMS Jr., L.SLIFKIN
Phys.Rev.Letters 1, 243 (1958)
61) E.W.HART
Acta Met. 5, 597 (1957)
62) A.J.MORTLOCK
Acta Met. 8, 132 (1960)
63) G.P.WILLIAMS Jr., L.SLIFKIN
Acta Met. 11, 319 (1963)
64) G.R.LOVE
Acta Met. 12, 731 (1964)
65) A.L.RUOFF, R.W.BALLUFFI
J.Appl.Phys. 34, 1848 (1963)
66) D.L.STYRIS, C.T.TOMIZUKA
J.Appl.Phys. 34, 1001 (1963)

8. Anhang

8.1 Tabelle der gemessenen Diffusionskoeffizienten

Jeder einzelne Diffusionsversuch ist in Perioden unterteilt. In der Tabelle werden diese Perioden nicht aufgeführt, sondern es werden neben der Versuchstemperatur und den übrigen Bedingungen die maximale Diffusionszeit, das zugehörige minimale Aktivitätsverhältnis und der extrapolierte Diffusionskoeffizient angegeben. Der Buchstabe (a) hinter einer Versuchsnummer deutet eine Temperaturänderung an. Die bei der Angabe von Diffusionskoeffizienten auftretenden Zehnerpotenzen wurden vereinfacht geschrieben, indem die Exponenten in runden Klammern vor die Maßzahl geschrieben wurden, z.B. $3{,}4.10^{-16}$ = (-16) 3,4. Der Buchstabe (d) bedeutet: Messung Diplomarbeit (5).

Versuch Nr.	Temperatur °C	Diff.Zeit 10^4 sec	I/I_o	D cm^2/sec
Mechanisch polierte Proben, bei 500 °C geglüht				
d1	464	9,34	0,515	(-15) 2,0
d2	464	28,9	0,372	(-15) 2,9
d3	400	7,04	0,645	(-16) 5,4
d4	350	7,41	0,784	(-17) 5,5
d5	293	7,62	0,906	(-18) 4,0
d6	293	6,56	0,897	(-18) 3,7
d7	250	8,14	0,953	(-19) 3,7
7	350	13,56	0,800	(-17) 3,1
13	250	13,3	0,941	(-19) 7,5
14	250	13,3	0,949	(-19) 4,6
18	520	0,42	0,537	(-14) 3,5
Mechanisch geschliffene Proben, bei 500 ° geglüht				
17	322	7,32	0,696	(-16) 4,3
19	250	7,71	0,872	(-17) 1,6

Versuch Nr.	Temperatur °C	Diff.Zeit 10^4 sec	I/I_o	D cm^2/sec	
20	200	9,03	0,956	(-19) 9,5	
Elektrolytisch polierte Proben, bei 500 °C geglüht, Elektrolytkupfer, unbestrahlt					
3	450	16,9	0,545	(-15) 1,0	
8	350	16,9	0,863	(-18) 7,0	
9	400	7,56	0,736	(-16) 2,1	
10	450	7,38	0,574	(-15) 1,6	
12	322	15,9	0,932	(-19) 7,7	
16	375	7,68	0,818	(-17) 3,6	
37	400	5,88	0,797	(-17) 8,0	
38	335	11,28	0,890	(-18) 5,6	
Elektrolytisch polierte Proben, bei 1000 °C geglüht, Elektrolytkupfer, unbestrahlt					
30	322	10,41	0,934	(-18) 1,2	
35	350	17,64	0,870	(-18) 5,8	
40	310	15,66	0,923	(-18) 1,5	
Elektrolytisch polierte Proben, bei 500 °C geglüht, Elektrolytkupfer, während der Diffusion bestrahlt					
25	285	24,7	0,938	(-18) 1,1	
27	250	12,24	0,936	(-19) 7,1	
28	230	15,87	0,931	(-19) 9,8	
29	210	23,46	0,942	(-18) 1,4	(+)
32	210	17,07	0,961	(-19) 7,5	(+)
33	270	19,95	0,955	(-18) 2,0 (-19) 5,0	(+)
34	230	7,7	0,954	(-18) 1,8	
Elektrolytisch polierte Proben, bei 500 °C geglüht, Reinstkupfer, unbestrahlt					
42	322	24,66	0,946	(-19) 3,5	
43	375	23,88	0,884	(-18) 2,8	
43a	425	7,56	0,770	(-17) 8,6	

(+) = es wurden nur einzelne Perioden ausgewertet

Versuch Nr.	Temperatur °C	Diff.Zeit 10^4 sec	I/I_o	D cm^2/sec
44	400	15,94	0,803	(-17) 3,5
44a	460	7,44	0,642	(-16) 5,3
45	350	22,56	0,949	(-19) 7,0
45a	420	7,83	0,831	(-17) 4,1
46	350	15,42	0,924	(-18) 1,6
46a	400	15,30	0,834	(-17) 1,2

8.2 Fehlerbetrachtung

In die Einzelmessung eines Diffusionskoeffizienten gehen folgende Fehler ein:

1) Temperaturmessung. Das Thermoelement wurde durch Messung von Schmelzkurven einiger Metalle (Sn, Zn) geeicht. Mit einem Photozellenregler wurde die Temperatur auf ± 0,7 °C konstant gehalten. Der hierdurch entstehende Fehler für den Diffusionskoeffizienten liegt in der Größenordnung von ±5 Prozent.
2) Absorptionsmessung. Die Fehler der Wägung der aufgedampften Kupferschichten und der Aktivitätsmessungen gehen über die Auswertfunktion in die Diffusionskoeffizienten ein. Dieser Fehler ist wegen der Unübersichtlichkeit der Funktion schwer zu verfolgen.
3) Aktivitätsmessungen bei den Diffusionsversuchen. Wird in t Minuten eine Aktivität I (Impulse pro Minute) und in t' Minuten ein zugehöriger Nulleffekt I' gemessen, so beträgt der statistische Fehler:

$$\pm\sqrt{\frac{I}{t}+\frac{I'}{t'}}$$

Für I = 3000 Imp/min und I' = 30 Imp/min wurden Zählzeiten t = 30 min und t' = 10 min gewählt. Damit erhält man eine Streuung von ±10 Imp/min, entsprechend einem relativen Fehler von ±0,33 Prozent. Dieser Fehler geht sowohl in die Messung von

I als auch von I_o (Anfangsaktivität) ein, d.h. I/I_o ist mit einem relativen Fehler von ±0,46 Prozent behaftet. Bei einem $I/I_o = 0{,}800$ bedeutet das einen relativen Fehler für den Diffusionskoeffizienten von ±15 Prozent.

Die experimentelle Streuung der Diffusionsmeßwerte ergibt einen größeren Fehler als den in (1) bis (3) genannten. Für elektrolytisch polierte Proben (Elektrolytkupfer) beträgt der absolute Fehler der scheinbaren Aktivierungsenergie z.B.:

$$\Delta Q = \pm 2{,}5 \text{ kcal/mol.}$$

8.3 Berechnung der Dicke h der radioaktiven Schicht Nickel

Spezifische Aktivität des Ni-63:

$$I_s = 1 \text{ mCurie/g Ni} = 3{,}7.10^7 \text{ Zerfälle/sec.g}$$

Faktor für die Rückstreuung der β-Teilchen bei sehr dicker Unterlage (Kupfer):

$$p = \frac{\text{Zahl der rückgestreuten Elektronen}}{\text{Zahl der primär auffallenden Elektronen}} = 0{,}4.$$

I_o' sei die gemessene Aktivität, I_o sei die wahre Aktivität für den ganzen Raumwinkel 4π. Wegen der Rückstreuung gilt:

$$\frac{I_o}{2} + 0{,}4\,\frac{I_o}{2} = I_o' \quad \text{oder} \quad I_o = 1{,}43\, I_o' .$$

Nimmt man für das Zählrohr eine Ansprechwahrscheinlichkeit von 100 Prozent an, die für den Methandurchflußzähler etwa zutrifft, so lautet die Formel für die Schichtdicke:

$$h = \frac{I_o}{I_s \varrho F} = \frac{1{,}43\ I_o'}{I_s \varrho F}$$

$F = 1{,}32\ cm^2$ Probenoberfläche,
$\varrho = 8{,}92\ g/cm^3$ Dichte von Kupfer.
Für $I_o' = 5000$ Imp/min = 83 Imp/sec erhält man für die Schichtdicke des Nickels:

$$h = 27{,}3\ Å.$$

8.4 Tabelle der berechneten Auswertfunktion

Die gemessene Absorptionsfunktion der β-Strahlung in Kupfer wurde durch drei Geradenabschnitte angenähert. Die Grenzen dieser Abschnitte sind mit η_ν bezeichnet, die zugehörigen Absorptionskoeffizienten mit (a_ν, b_ν). Folgende Tabelle enthält die gemessenen Werte:

Geradenabschnitt ν	$-a_\nu$	$-b_\nu\ [10^4 cm^{-1}]$	$\eta_\nu\ [10^{-5} cm]$
1	0	18,42	0,1
2	0,125	5,52	0,55
3	0,33	2,83	3,15
4	0,83	1,24	∞

Tabelle der Auswertfunktion:

-log Dt	I/I_o	-log Dt	I/I_o	-log Dt	I/I_o
14,000	0,9795	12,000	0,8599	10,222	0,6119
13,699	0,9713	11,699	0,8311	10,000	0,5693
13,523	0,9650	11,523	0,8119	9,699	0,5086
13,000	0,9380	11,222	0,7737	9,523	0,4725
12,699	0,9169	11,000	0,7418	9,222	0,4113
12,523	0,9034	10,699	0,6947	9,000	0,3672
12,301	0,8856	10,523	0,6654		

Lebenslauf

Am 13. Februar 1937 wurde ich in Siegen (Westfalen) als Sohn des Kaufmanns Justus Bonzel und seiner Ehefrau Maria, geb. Geishecker, geboren. Vom Herbst 1943 bis zum Herbst 1944 besuchte ich die Volksschule in Siegen. Wegen der totalen Zerstörung unserer Wohnung im Dezember 1944 mußten wir nach Netphen (Kreis Siegen) umziehen. Dort begann im Herbst 1945 wieder der Unterricht. Im März 1958 bestand ich die Reifeprüfung am Fürst-Johann-Moritz Gymnasium in Weidenau. Danach studierte ich Physik an der Universität Göttingen. Im Frühjahr 1962 begann ich am Institut für Physikalische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. W. Jost meine Diplomarbeit über die Messung sehr kleiner Diffusionskoeffizienten in Metallen. Im Sommersemester 1963 legte ich die Diplom-Hauptprüfung in Physik ab. Im Anschluß daran fertigte ich in demselben Institut die vorliegende Dissertation an.

Druck: Gerd Wasmund, Köln, Dasselstraße 24, Telefon 23 02 22